Zur Kinetik des Distickstofftetroxydes

von

ERHARD LANGE

1957

Zur Kinetik

des Distickstofftetroxydes

Inaugural-Dissertation

verfaßt und der

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
der
JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT zu WÜRZBURG
zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Erhard Lange

geb. am 27.10.1925 zu Königsberg/Ostpr.

Würzburg 1957

1. Berichterstatter: Prof. Dr. F. SEEL

2. Berichterstatter: Prof. Dr. F.G. FISCHER

Tag der Einreichung der Arbeit: 24.10.1957

Tag der mündlichen Prüfung: 10.1.1958

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1. Dezember 1955 bis zum 15. Juli 1957 in der Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Julius-Maximilians-Universität Würzburg ausgeführt.

Herrn Professor Dr. F. SEEL, meinem hochverehrten Lehrer, möchte ich an dieser Stelle für die zahlreichen und wertvollen Anregungen, die großzügige Unterstützung bei der Durchführung meiner Arbeit und das mir stets entgegengebrachte Vertrauen und Wohlwollen sowie besonders für die fachliche Erziehung meinen herzlichen Dank sagen.

Zur Kinetik des Distickstofftetroxydes.

Inhaltsübersicht.

Es wurde versucht, durch reaktionskinetische Untersuchungen einen Einblick in den Chemismus von Umsetzungen des Stickstoffdioxydes zu gewinnen, die über das Dimere (Distickstofftetroxyd) verlaufen.

Durch Bestimmung der zeitlichen Änderung der Extinktion eines Gemisches von Stickstoffdioxyd- und Stickstoffwasserstoffsäure-Gas bei niedrigem NO_2- und höherem N_3H-Druck konnte ermittelt werden, daß für die Umsetzung

$$2\ NO_2 + N_3H \longrightarrow N_2 + N_2O + HNO_3$$

das Geschwindigkeitsgesetz

$$-\,dc_{N_3H}/dt = \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{K_1 k_2 c_{N_3H}}\right)^{-1} \cdot c_{NO_2}{}^2$$

gilt. Es läßt darauf schließen, daß sich die Teilvorgänge $2\ NO_2 \longrightarrow (NO_2)_2$ [1] und $(NO_2)_2 + N_3H \longrightarrow \cdots$ [2] abspielen. Für die „Aktivierungs"-Enthalpie der bei Temperatur-Erhöhung langsamer werdenden Gesamtreaktion wurde im Temperaturbereich von 15 bis 30°C ein Wert gefunden (-18,9 kcal/Mol N_3H), der niedriger ist als die Enthalpie der Assoziation von NO_2 zu „normalem" N_2O_4 (-13,7 kcal/Mol N_2O_4). Hieraus ist zu folgern, daß „normales" Distickstofftetroxyd nicht mit dem Dimeren $(NO_2)_2$ ($ONONO_2$, „Nitrosylnitrat", oder ON–NO) identisch sein kann, über welches die NO_2-N_3H-Reaktion verläuft. (Kinetischer Konstitutionsbeweis des Distickstofftetroxydes.)

Auf der Grundlage reaktionskinetischer Messungen konnte fernerhin gezeigt werden, daß die „Jod-Nitrit-Azid-Reaktion"

$$J_2 + 2\ NO_2^- + N_3^- \longrightarrow 2\ J^- + N_2 + N_2O + NO_3^-$$

ebenfalls über dimeres Stickstoffdioxyd verläuft. Für den Jodverbrauch gilt dasselbe komplizierte Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{d\ c_{J_2}}{dt} = \frac{k \cdot c_{NO_2^-} \cdot c_{J_2}}{(K + c_{J^-})\left(A\frac{c_{J^-}{}^2}{c_{NO_2^-}} + 1\right)},$$

das bereits von Durrant, Griffith und McKeown für die Jod-Nitrit-Umsetzung in Pufferlösungen,

$$J_2 + NO_2^- + OH_2 \longrightarrow 2\ J^- + NO_3^- + 2\ H^+,$$

gefunden worden ist. (Es läßt sich durch die Reaktionsfolge $J_2 + NO_2^- \longrightarrow J_2^- + NO_2$, $J_2^- + NO_2^- \longrightarrow 2J^- + NO_2$, $2NO_2 \longrightarrow (NO_2)_2 \longrightarrow \cdots$ deuten.) Aus ihrer Stöchiometrie und der Unabhängigkeit der

Umsetzung von der „Nitrit-Azid-Reaktion",

$$NO_2^- + N_3^- + 2\ H^+ \longrightarrow N_2 + N_2O + H_2O,$$

in Lösungen geeigneter Azidität ließ sich folgern, daß die Hydrolyse des Distickstofftetroxydes nicht am symmetrischen Dimeren $O_2N \cdot NO_2$ sondern am unsymmetrischen Nitrosylnitrat $ONO \cdot NO_2$ einsetzt.

1. Zusammenhang der Untersuchung.

Viele Reaktionen des Gemisches von Stickstoffdioxyd und Distickstofftetroxyd, wie z.B. die „Solvolysereaktionen" mit Wasser[1]), Alkoholen[1])[2])[3])[4]), Ammoniak[5]), fl. Fluorwasserstoff[6]) und Schwefelsäure, die Umsetzungen mit Halogeniden, Pseudohalogeniden[7]) oder N-markiertem Nitrat[8]) und die Pyrolyse zu Stickoxyd und Sauerstoff lassen sich als Reaktionen der drei isomeren Formen des N_2O_4-Moleküls, „Distickstofftetroxyd", „Nitrosylnitrat" und „Dinitrosylperoxyd", deuten[9])[10]). Unter diesem Gesichtspunkt kann man die Umsetzungen des NO_2/N_2O_4-Gemisches - wie dies an Beispielen erläutert sei - in drei Gruppen einteilen:

---

1) M.Anbar u. H.Taube, J.Am.Chem.Soc. 77, 2993 (1955).
2) A.D.Yoffe u. P.Gray, J.Chem.Soc. (London) 1951, 1412.
3) M.Anbar, J.Dostrovsky, D.H.Samuel u. A.D.Yoffe, J.Chem.Soc. (London) 1954, 3603.
4) D.H.Samuel u. A.D.Yoffe, Bull.Research Council Israel 4, 88, 326 (1954).
5) F.Falk u. R.N.Pease, J.Am.Chem.Soc. 76, 4746 (1954).
6) Vgl. F.Seel u. H.Sauer, Angew.Chem. 69, 135 (1957).
7) F.Seel u. J.Nógrádi, Z.anorg.allg.Chem. 264, 311 (1951).
8) K.Clusius u. M.Vecchi, Helv.Chim.Acta 36, 930 (1953).
9) F.Seel, Z.anorg.allg.Chem. 261, 84 (1950).
10) C.C.Addison, H.C.Bolton u. J.Lewis, J.Chem.Soc. (London) 1951, 1294.

1,a) $(NO_2)_2 = O_2N\text{-}NO_2 + H\text{-}OH \longrightarrow O_2N\text{-}OH + NO_2H$

b) $+ H\text{-}OR \longrightarrow O_2N\text{-}OR + NO_2H$

2,a) $(NO_2)_2 = ON\text{-}ONO_2 + H\text{-}OH \longrightarrow ON\text{-}OH + HONO_2$

b) $+ H\text{-}OR \longrightarrow ON\text{-}OR + HONO_2$

c) $+ H\text{-}OSO_3H \longrightarrow ON^+SO_4H^- + HONO_2$

d) $+ H\text{-}F\cdot HF \longrightarrow ON^+FHF^- + HONO_2 (\rightarrow NO_2^+HF_2^-)$

e) $+ X^- \longrightarrow ON\text{-}X + ONO_2^-$

$(X^- = F^-, Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-, N_3^-, NO_3^-)$

3) $(NO_2)_2 = ON\text{-}OO\text{-}NO \longrightarrow ON + O_2 + NO$

(Im Falle der Hydrolyse und Alkoholyse ist es möglich, daß die Umsetzung von N_2O_4 sowohl über Distickstofftetroxyd als auch über Nitrosylnitrat verläuft.)

Es ist jedoch auch denkbar, daß primär ein Komplex aus dem Reaktionspartner und einem Stickstoffdioxydmolekül entsteht, der sich dann sekundär mit einem zweiten NO_2-Molekül umsetzt. So könnte z.B. das Ergebnis der Reaktion 1,a auch durch Dehydrierung eines hydratisierten NO_2-Moleküls zustandekommen:

$$O_2N\cdot OH_2 + ONO \longrightarrow O_2N\text{-}OH + HONO$$

Zwischen den beiden möglichen Reaktionsweisen des Stickstoffdioxydes

$$\text{I} \begin{cases} NO_2 + NO_2 \xrightleftarrows[-1]{1} N_2O_4 \\ N_2O_4 + \text{Reaktant} \xrightarrow{2} \cdots \end{cases}$$

$$\text{II} \begin{cases} NO_2 + \text{Reaktant} \xrightleftarrows[-1']{1'} \text{Komplex} \\ NO_2 + \text{Komplex} \xrightarrow{2'} \cdots \end{cases}$$

gestattet die chemische Kinetik prinzipiell eine Unterscheidung zu treffen. Denn im ersten Fall muß im Geschwindigkeits

gesetz die Komponente stets in zweiter Ordnung auftreten, im zweiten Fall kann sie auch - sofern die Komplexbildung geschwindigkeitsbestimmend ist - in erster Ordnung auftreten. (Für N_2O_4 würden sich die Ordnungen 1 bzw. 1/2 ergeben.) Mit der Voraussetzung der Stationarität von $c_{N_2O_4}$ bzw. $c_{Komplex}$ lassen sich die beiden Geschwindigkeitsgesetze ableiten:

$$(I) \quad -dc_{Reaktant}/dt = \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{K_1 k_2 c_{Reaktant}}\right)^{-1} \cdot c_{NO_2}^{\,2} \quad \text{und}$$

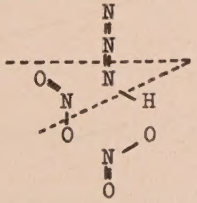
$$(II) \quad -dc_{Reaktant}/dt = \left(\frac{1}{k'_1} + \frac{1}{K_1 k'_2 \cdot c_{NO_2}}\right)^{-1} \cdot c_{NO_2} \cdot c_{Reaktant}$$

(k_1 und k_2 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen 1 und 2, K_1 steht für die Gleichgewichtskonstante der Primärreaktion.) Man sieht hieraus, daß man die Konzentration des Reaktanten (oder des Stickstoffdioxydes) möglichst groß machen muß, um etwas über den ersten Reaktionsschritt zu erfahren. (Bisher wurde noch über keine Untersuchung berichtet, die unter derartigen Bedingungen ausgeführt worden ist.)

Um einen tieferen Einblick in die Reaktionsweise des Stickstoffdioxydes zu erhalten, wurde zunächst die Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure in der Gasphase bei niedrigem NO_2- und hohem N_3H-Druck untersucht. Aus der Stöchiometrie dieser Umsetzung:

$$2\ NO_2 + N_3H \longrightarrow N_2 + N_2O + NO_3H,$$

ist zu schließen, daß sie über die Stoßkonfiguration



verlaufen muß. Es liegt also möglicherweise eine Reaktion des N_2O_4-isomeren Nitrosylnitrats vor:

$$2\ NO_2 \longrightarrow ONONO_2$$

$$ONONO_2 + N_3H \longrightarrow HONO_2 + ON_2 + N_2$$

Eine Möglichkeit, die Reaktionsweise des Distickstofftetroxydes mit Azid in wäßriger Phase zu untersuchen, ergab die von Seel und Nógrádi[11]) aufgefundene „Jod-Nitrit-Azid-Reaktion",

$$J_2 + 2\ NO_2^- + N_3^- \longrightarrow 2J^- + NO_3^- + N_2 + N_2O,$$

die sich durch die Aufgliederung

$$J_2 + 2\ NO_2^- \longrightarrow N_2O_4 + 2\ J^-$$

$$N_2O_4 + N_3^- \longrightarrow N_2 + N_2O + NO_3^-$$

verständlich interpretieren läßt.

Diese Deutung der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion steht in einem engen Zusammenhang mit der von Durrant, Griffith und McKeown[12]) gegebenen Interpretierung der Jod-Nitrit-Reaktion in Monohydrogen-Dihydrogen-Phosphat- oder Hydrogenkarbonat-Karbonat-Pufferlösungen, bei welcher Nitrit durch Jod vollständig zu Nitrat oxydiert wird:

$$\left.\begin{array}{l} NO_2^- + J_2 \longrightarrow NO_2 + J_2^- \\ NO_2^- + J_2^- \longrightarrow NO_2 + 2\ J^- \\ 2\ NO_2 \longrightarrow N_2O_4 \\ N_2O_4 + OH_2 \longrightarrow NO_2H + NO_3H \\ NO_2H + ba \longrightarrow NO_2^- + baH^+ \\ NO_3H + ba \longrightarrow NO_3^- + baH^+ \end{array}\right\} \quad \begin{array}{l} NO_2^- + OH_2 + J_2 + 2\ ba \longrightarrow \\ \qquad NO_3^- + 2\ J^- + 2\ baH^+ \\ \\ (ba = PO_4H^{2-},\ CO_3^{2-}) \end{array}$$

11) F.Seel, J.Nógrádi u. H.Breit, Z.anorg.allg.Chem., 269, 102 (1952).

12) G.Durrant, R.O.Griffith u. A.McKeown, Trans.Farad.Soc. 32, 999 (1936).

(Interessant ist schließlich in diesem Zusammenhang, daß sich Jod und Nitrit in ungepufferten Lösungen zu Jodid, Nitrat und Stickoxyd umsetzen: $2\ NO_2^- + \frac{1}{2}J_2 \rightarrow NO_3^- + NO + J^-$ [11]).) Ob ein Zusammenhang zwischen diesen, hinsichtlich der Ausgangsprodukte Jod und Nitrit zwar übereinstimmenden, doch im Hinblick auf die Stöchiometrie sehr unterschiedlichen Reaktionen besteht, mußte sich aus ihrer Kinetik ergeben. Erfreulicherweise wurde die Kinetik der Jod-Nitrit-Reaktion in Pufferlösungen durch die ausgezeichnete Arbeit von Durrant, Griffith und McKeown[12]) bereits aufgeklärt. Gleichzeitig boten sich hieraus die Ansatzpunkte für die Untersuchung der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion.

2. Kinetik der Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure.

Bei der Versuchsplanung wurde zunächst daran gedacht, daß die Konzentration gasförmiger Stickstoffwasserstoffsäure durch ihren Dampfdruck[13]) bei der Versuchstemperatur nach oben begrenzt ist (vgl. Tab. 1). Visuell ließ sich bei Versuchen in einem grossen Rundkolben feststellen, daß bei N_3H-Drucken, die größenordnungsmäßig in der Nähe des Sättigungsdruckes liegen, im Bereich der Raumtemperatur der zeitliche Ablauf der Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure beobachtet werden kann, wenn der NO_2-Druck etwa 1 Torr ist. Bei derartig niedrigen Gasdrucken ist Distickstofftetroxyd bereits bei Raumtemperaturen praktisch vollständig in Stickstoffdioxyd dissoziiert, so daß eine einheitliche Molekülform vorliegt. (Der Dissoziationsgrad von N_2O_4 ist bei 1 Torr Gasdruck und 25°C 99,07 %.) Ein weiterer Vorteil dieser Versuchsbedingungen war, daß sich bei den an-

Tabelle 1

Dampfdrucke von Stickstoffwasserstoffsäure bei den Versuchstemperaturen.

Temp. °C	p Torr
15	325
20	405
25	495
30	607

13) P.Günther, R.Meyer, F.Müller Skjold, Z.physik.Chem.Abt.A 175, 154 (1935).

gewandten hohen N_3H- und niedrigen NO_2-Drucken die Konzentration der Stickstoffwasserstoffsäure im Verlaufe der Reaktion kaum änderte.

Da Stickstoffdioxyd ein farbiges Gas ist, lag es nahe, dessen Konzentrationsänderung auf kolorimetrischem Wege zu bestimmen. Es ergab sich, daß bei Durchstrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 435 mμ eine Schichtdicke von etwa 50,0 cm für eine genaue Konzentrationsbestimmung im Druckbereiche von 1 Torr. notwendig ist. Die bei einer Schichtdicke von 50,0 cm zu verschiedenen Extinktionswerten für 435 mμ gehörenden Konzentrationswerte bzw. Druckwerte sind aus der graphischen Darstellung der Abb.1 zu entnehmen oder mittels der Beziehungen $c_{NO_2} = 144{,}4 \cdot 10^{-6} \cdot E$ [Mol/l] oder $p_{NO_2} = 9{,}009 \cdot 10^{-3} \cdot E \cdot T$ [Torr] zu errechnen.

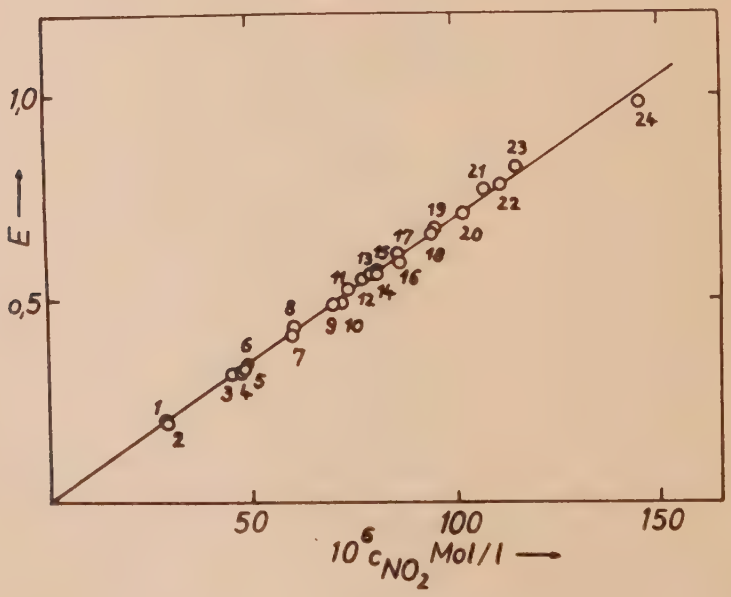


Abb.1
Extinktionswerte von Stickstoffdioxyd bei 435 mμ und 50 cm Schichtdicke.

Als Reaktionsgefäß diente ein genau 50,0 cm langes, doppelwandiges Glasrohr mit planparallelen Endplatten, dessen Innendurchmesser 4,2 cm war. In den evakuierten Innenraum wurde zuerst Stickstoffdioxyd und hierauf vortemperierte gasförmige Stickstoffwasserstoffsäure eingelassen. Durch den Mantel des Reaktionsrohres wurde in einem Thermostaten vorgewärmtes Wasser der gewünschten Reaktionstemperatur geleitet. Die Extinktionsmessung erfolgte mittels eines in zweckentsprechender Weise umgebauten Unicam-Spektralphotometers SP 600. (Einzelheiten der Versuchsdurchführung sind aus dem experimentellen Teil der Arbeit zu entnehmen.)

Wurden die reziproken Werte der Extinktion im Laufe des Versuches gegen die Zeit aufgetragen, so ergaben sich gerade Linien. (Vgl. Tab.9-12 und Abb.20-23 des Versuchsteils!) Somit gilt bei gleichbleibender Konzentration der Stickstoffwasserstoffsäure für die zeitliche Änderung der Extinktionswerte das Gesetz

$$d(E^{-1})/dt = \text{const.} \qquad \text{oder} \qquad -dE/dt \text{ prop } E^2$$

Wurden schließlich die Werte von $dt/d(E^{-1})$ bei konstant gehaltener Temperatur gegen $1/c_{N_3H}$ aufgetragen, so entstanden wiederum gerade Linien. (Vgl. Abb.2 und Tab.8 des Versuchsteils!) Die Geraden schnitten deutlich erkennbar auf der Abszisse kurze Strecken ab. Somit hat das vollständige Gesetz für die zeitliche Änderung der Extinktionswerte die Form

$$dt/d(E^{-1}) = A + B/c_{N_3H} \qquad \text{oder} \qquad -dE/dt = (A + B/c_{N_3H})^{-1} \cdot E^2.$$

Das bedeutet aber, daß infolge c_{NO_2} prop. E für die Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure das Gesetz I zutrifft:

$$-dc_{N_3H}/dt = -\frac{1}{2}dc_{NO_2}/dt = \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{K_1 k_2 c_{N_3H}}\right)^{-1} \cdot c_{NO_2}{}^2.$$

Besondere Versuche zeigten, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Stickstoff, Sauerstoff (Vers.Nr.4 bei 30°C) und Stickoxyd (Vers.Nr.7 und 9 bei 25°C) nicht ändert.

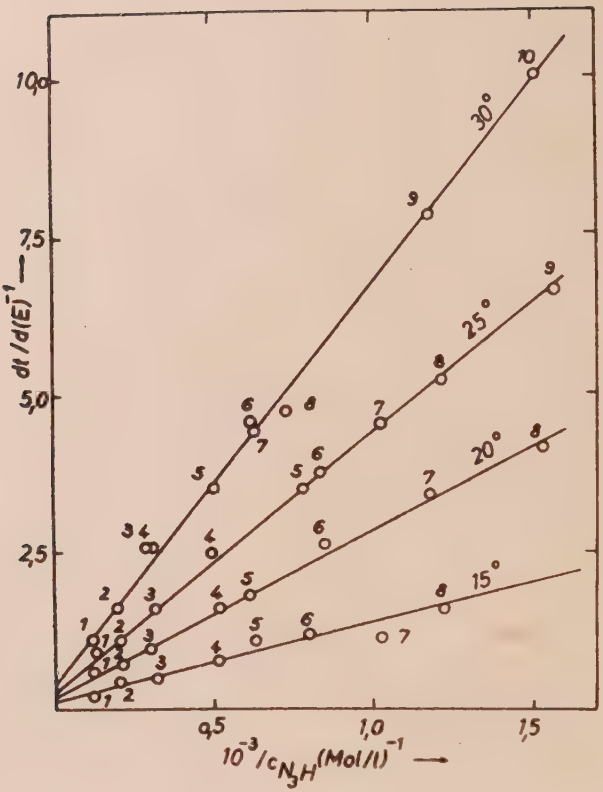


Abb.2

Zur Ermittlung der Konstanten des Geschwindigkeitsgesetzes der Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure.

Temp. °C	k_1		K_1k_2	
	$l \cdot Mol^{-1} \cdot min^{-1}$	$ml \cdot Mol^{-1} \cdot sek^{-1}$	$l \cdot Mol^{-1} \cdot min^{-1}$	$ml \cdot Mol^{-1} \cdot min^{-1}$
15	$31,4 \cdot 10^3$	$0,52 \cdot 10^3$	$2,72 \cdot 10^6$	$0,453 \cdot 10^6$
20	20,4	0,34	1,33	0,222
25	13,9	0,23	0,84	0,140
30	9,6	0,16	0,54	0,090

Die Versuchsergebnisse ermöglichen eine sichere Bestimmung der Konstanten K_1k_2 (= 1/2κB) und ihrer Temperaturabhängigkeit (vgl. Tab.2). Dagegen läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k_1 (= 1/2κA) nur grob abschätzen, da unter den Versuchsbedingungen k_1 sehr groß gegenüber $K_1k_2c_{N_3H}$ ist. Mit anderen Worten: es erfolgt die Rückdissoziation des Dimeren wesentlich rascher als seine Umsetzung mit Stickstoffwasserstoffsäure ($k_{-1} \gg k_2c_{N_3H}$). Die Primärreaktion Stickstoffdioxyd ⟶ Nitrosylnitrat läßt sich offensichtlich mit guter Näherung als vorgelagerte Gleichgewichtsreaktion betrachten. (Es ist vorauszusehen, daß eine genauere Bestimmung von k_1 bei höheren Temperaturen möglich ist.) Aus der Temperaturabhängigkeit der Werte von K_1k_2 ergeben sich die thermodynamischen Größen

$\Delta H_1 + \Delta H_2^{\neq} = -18{,}9$ kcal/Mol und $\Delta S_1 + \Delta S_2^{\neq} = -89$ cal/Grad

im Temperaturbereich von 15 bis 30°C (vgl. Abb.3).

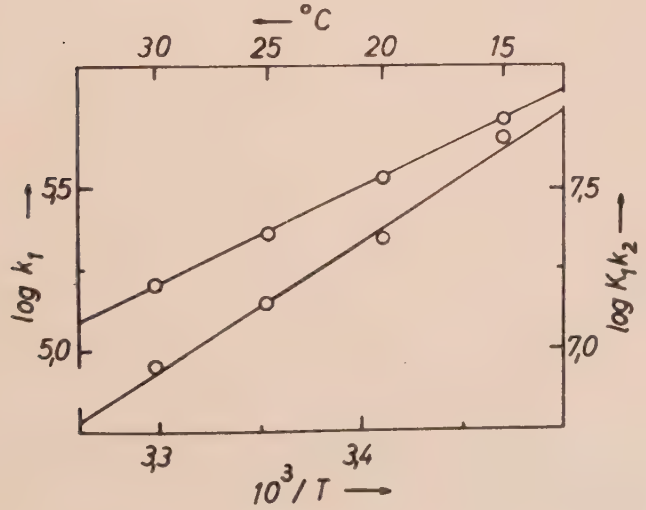


Abb.3

Diagramm zur graphischen Ermittlung der „Aktivierungs"-Enthalpie und -Entropie der Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure. (Zeit in Sekunden, Konzentration in Mol/ml)

Die ihrem Betrag nach sehr hohe (negative) Aktivierungsentropie $\Delta S_1 + \Delta S_2^*$ erklärt sich aus dem Umstand, daß an der Bildung des Aktivierungszustandes drei Teilchen beteiligt sind. Der reaktionshemmende Einfluß einer Temperaturerhöhung wird mit der Annahme verständlich, daß sich das Assoziationsgleichgewicht $2\ NO_2 \rightleftharpoons (NO_2)_2$ bei Erhöhung der Temperatur nach links verschiebt. Mit den Enthalpie- und Entropiewerten der Dimerisierung von Stickstoffdioxyd zu „normalem" Distickstofftetroxyd ($\Delta H = -13{,}7$ kcal/Mol N_2O_4, $\Delta S = -42{,}2$ cal/Grad) würden sich für die Umsetzung des letzteren mit Stickstoffwasserstoffsäure eine negative „Aktivierungsenergie" ($E = -4{,}6$ kcal/Mol) und ein ebenso anormaler Arrhenius-Faktor ($A = 10^3$) ergeben. Hieraus und aus der Größenordnung des k_1-Wertes, der um 4 Zehnerpotenzen kleiner ist als die Geschwindigkeitskonstante der Assoziation von NO_2 zu normalem N_2O_4 ($5{,}2 \cdot 10^8$), ergibt sich zwingend die wichtige Schlußfolgerung, daß normales Distickstofftetroxyd nicht mit „Nitrosylnitrat" identisch sein kann, bzw. daß es keine Molekülform besitzt, die es zu einer unmittelbaren Reaktion mit Stickstoffwasserstoffsäure befähigt. (Diese Feststellung erscheint im Hinblick darauf wichtig, daß man versuchte, die gleichzeitig „symmetrische" und „asymmetrische" Reaktionsweise des N_2O_4 durch die Molekularformel $ON\overset{\curvearrowleft}{\curvearrowright}NO$ zu deuten[14].)

3. Die Kinetik der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion.

Die Geschwindigkeit der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion konnte durch Messung des Jodverbrauchs und durch Bestimmung der entwickelten Gasmenge bequem analytisch ermittelt werden. Da sich damit sowohl das Verschwinden eines Reaktanten als auch die Bildung zweier Produkte verfolgen ließ, war es möglich, bei jedem einzelnen Versuch die Stöchiometrie der Umsetzung genau zu kontrollieren. Bei Abwesenheit von Jod entwickelten die Nitrit Azid-Lösungen im Temperaturbereich von 50 - 60°C auch bei langer Versuchsdauer kein Gas. In ungepufferten Lösungen ergab

14) H.C.Longuet-Higgins, Nature 153, 408 (1944). Vgl. auch Z.G.Szabó, G.Bartha u. B.Lakatos, J.Chem.Soc. (London) 1956, 1784.

sich stets, daß für ein verbrauchtes Mol Jod ein Mol Stickstoff und ein Mol Distickstoffmonoxyd entsteht. (Vgl. Abb.4) Somit wird unter diesen Umständen die Jod-Nitrit-Azid-Reaktion nicht von Nebenreaktionen begleitet.

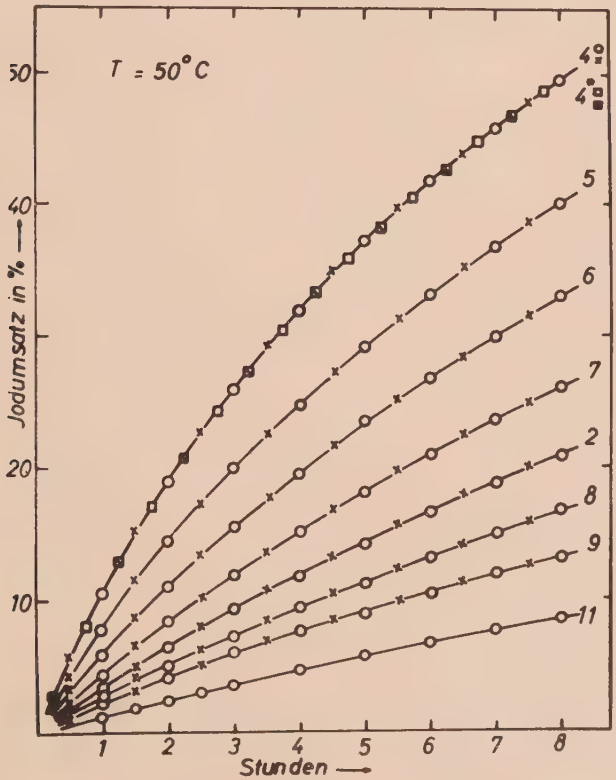


Abb.4

Beeinflussung des Jod-Umsatzes bei der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion durch Änderung der Jodid-Konzentration bei 50°C. (Durch Jod-Bestimmung ermittelte Meßpunkte sind durch○□, aus dem entwickelten Gasvolumen ermittelte Meßpunkte durch × ■ gekennzeichnet.)

Dies ist sicher dem Umstand zu verdanken, daß die Umsetzung isohydrisch in einem pH-Bereich verläuft (unter den Versuchsbedingungen war das pH = 7,5), in welchem weder Nitrit durch Jodid reduziert wird, noch Jod in Jodid oder Jodat dis-

proportioniert, und daß Nitrit nicht zu den Katalysatoren gehört, welche die Jod-Azid-Reaktion auslösen.

Ein sehr bemerkenswertes Ergebnis der ersten orientierenden Versuche war, daß ein Zusatz von Azid die Geschwindigkeit des Jodumsatzes in Jod-Nitrit-Phosphat-Reaktionslösungen nicht beeinflußt (vgl. z.B. Vers.Nr.22 und 23, Abb.8). Dies war der erste Hinweis darauf, daß bei der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion der Umsatz von Jod auf demselben Wege erfolgt wie bei der Umsetzung von Jod mit Nitrit in Pufferlösungen. Daraufhin wurde die von Durrant, Griffith und McKeown im Falle der Jod-Nitrit-Reaktion angewandte Methode zur Untersuchung der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion übernommen und zunächst nachgeprüft, ob das Geschwindigkeitsgesetz des Jodumsatzes bei der Jod-Nitrit-Reaktion in gepufferten Lösungen auch für die Jod-Nitrit-Azid-Reaktion in ungepufferten Lösungen gültig ist.

Aus dem Umstand, daß die Geschwindigkeit der Reaktion erst bei erhöhter Temperatur (50 - 60°C) mit erträglichem Zeitaufwand gemessen werden konnte, ergaben sich gewisse Notwendigkeiten für den zu wählenden Ansatz. Um den Joddampfdruck wäßriger Jodlösungen bei höheren Temperaturen klein zu halten, wurden relativ hohe Jodidkonzentrationen gewählt. (In einem besonderen Versuch wurde festgestellt, daß unter den Versuchsbedingungen der durch Verdampfung eintretende Jodverlust zu vernachlässigen war. (Vgl. Vers.Nr.25 und 26 bei 50°C).) Da Jodid die Jod-Nitrit-Azid-Reaktion hemmt, mußte der zur Einschränkung der Verdampfung niedrigen Jodkonzentration eine hohe Nitritkonzentration gegenüberstehen. Dies kommt bereits in den von den englischen Autoren gewählten Ansätzen zum Ausdruck, die im wesentlichen übernommen wurden. (Die Nitritkonzentration war im allgemeinen o,2 Mol/l, die Jodkonzentration o,005 Mol/l bei einem Jodidzusatz von o,01 bis o,15 Mol/l.) Die Ionenstärke wurde durch Zugabe von Natriumchlorid auf den Wert 2,00 eingestellt. Ein Versuch, bei dem dieses Salz gegen Natriumnitrat ausgetauscht wurde, zeigte später, daß weder Cl^-- noch NO_3^--Ionen den Ablauf der Reaktion in spezifischer Weise beeinflussen (vgl. Abb.4, Vers.Nr.4).

Eine Übersicht über alle Versuchsansätze in ungepufferten Lösungen gibt Tab.3.

Tab. 3. Versuche zur Bestimmung des Jodumsatzes bei der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion.
pH = 7,5, μ = 2,0, Ionenstärkeausgleich mit Natriumchlorid bzw. Natriumnitrat (*)

Vers. Nr.	c_{J_2}	c_{KJ}	c_{NaNO_2}	c_{NaN_3}	T = 50°C			T = 55°C			T = 60°C		
					$10^3 \cdot \frac{c_{J^-}^2}{c_{NO_2}}$	$10^3 \cdot \frac{d\ln c_{J_2}}{dt}$	Φ	$10^3 \cdot \frac{c_{J^-}^2}{c_{NO_2}}$	$10^3 \cdot \frac{d\ln c_{J_2}}{dt}$	Φ	$10^3 \cdot \frac{c_{J^-}^2}{c_{NO_2}}$	$10^3 \cdot \frac{d\ln c_{J_2}}{dt}$	Φ
	mMol/l	mMol/l	mMol/l	mMol/l	Mol/l	min^{-1}	min	Mol/l	min^{-1}	min	Mol/l	min^{-1}	min
1	2,5	40	200	10	7,12	o,538	9,32	–	–	–	–	–	–
2	5,0				6,22	o,606	8,80	6,20	1,195	4,45	6,17	2,140	2,48
3	10,0				4,73	o,792	7,68	–	–	–	–	–	–
4	5,0	20			1,23	1,968	5,68	–	–	–	–	–	–
4*					1,23	1,945	5,75	–	–	–	–	–	–
5		25			2,11	1,422	6,18	2,10	2,710	3,23	–	–	–
6		30			3,25	1,060	6,79	3,21	2,070	3,48	–	–	–
7		35			4,62	o,796	7,71	4,60	1,575	3,88	–	–	–
8		45			8,09	o,465	10,12	8,09	o,925	5,09	–	–	–
9		50			10,21	o,363	11,60	10,20	o,726	5,79	10,08	1,360	3,09
10		55			–	–	–	12,60	o,581	6,55	–	–	–
11		60			15,25	o,229	15,20	15,20	o,464	7,50	15,10	o,890	3,90
12		65			–	–	–	18,08	o,377	8,50	17,95	o,720	4,43
13		70			–	–	–	21,20	o,312	9,51	21,10	o,596	4,97
14		80			–	–	–	28,20	o,216	11,95	28,15	o,418	6,17
15		90			–	–	–	–	–	–	36,15	o,303	7,56
16		100			45,40	o,0578	35,60	–	–	–	45,25	o,224	9,15
17		120			66,10	o,0340	50,10	–	–	–	–	–	–
18		150			102,80	o,0178	76,20	–	–	–	–	–	–
19		40	50		24,95	o,0616	21,60	–	–	–	–	–	–
20			100		12,43	o,205	13,01	–	–	–	–	–	–
21			400		3,12	1,620	6,59	–	–	–	–	–	–
21*					3,12	1,594	6,70	–	–	–	–	–	–
22		20	200	5	1,23	1,965	5,69	–	–	–	–	–	–
23				20	1,23	1,970	5,67	–	–	–	–	–	–
24		40			6,22	o,609	8,75	–	–	–	–	–	–

Zunächst konnte aus den Anfangsgeschwindigkeiten (v_1,v_2) verschiedener Jod-Nitrit-Azid-Umsetzungen bei wechselnder Konzentration (c_1,c_2) des interessierenden Reaktionsteilnehmers ermittelt werden, daß die Ordnung

$$n = \frac{\log v_1/v_2}{\log c_1/c_2}$$

bezüglich der einzelnen Reaktanten dem Geschwindigkeitsgesetz

(III) $$-\frac{d\,C_{J_2}}{dt} = \frac{k\, c_{NO_2^-} \cdot C_{J_2}}{(K + c_{J^-}) \cdot \left(A\,\frac{c_{J^-}^{\,2}}{c_{NO_2^-}} + 1\right)}$$

entsprach (vgl. Tab.4), das von Durrant, Griffith und McKeown im Falle der Jod-Nitrit-Reaktion in Pufferlösungen gefunden worden ist. (In III bedeutet $c_{NO_2^-}$ die Nitritkonzentration, C_{J_2} die „analytische" Jodkonzentration, c_{J^-} die Konzentration an freiem Jodid, K die Gleichgewichtskonzentration der Trijodid-Dissoziation. k und A sind Geschwindigkeitskonstanten.)

Tab. 4. Ordnung (n) der Reaktionsteilnehmer im Geschwindigkeitsgesetz der Jod-Nitrit-Phosphat- und der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion.

	n_J	$n_{NO_2^-}$	n_{J^-}	$n_{N_3^-}$	n_{H^+}
Jod-Nitrit-Phosphat-Reaktion theoretische Werte	1	1 - 2	0 - -3	-	0
Jod-Nitrit-Azid-Reaktion gefundene Werte	1	1,42 - 1,74	-1,12 - -2,90	0	0

Zur genauen Überprüfung des Geschwindigkeitsgesetzes wurden zunächst die Logarithmen der analytisch bestimmten Jodkonzentrationen als Funktion der Zeit aufgetragen. Hierauf wurden mit den graphisch interpolierten Werten von $d\ln C_{J_2}/dt$ zu Beginn der Reaktion die Größen

$$\Phi = \frac{dt}{d\,\ln C_{J_2}} \cdot \frac{C_{NO_2^-}}{K + c_{J^-}}$$

für die Anfangswerte von $C_{NO_2^-}$ und C_{J_2} berechnet (vgl. Tab.3),

wobei die Konzentration des freien Jodids nach der Formel

$$c_{J^-} = -\frac{1}{2}\left[(C_{KJ} - C_{J_2} - K) + \sqrt{(C_{KJ} - C_{J_2} - K)^2 + 4\,K\,C_{KJ}}\right]$$

ermittelt wurde. (In dieser Beziehung bedeuten C_{KJ} und C_{J_2} die Anfangskonzentrationen des eingesetzten Jodids und Jods. Für K wurden für die Temperaturen 50, 55 und 60°C die Werte o,00225, o,00242 und o,00260 eingesetzt*).) Schließlich mußten sich infolge

$$\Phi = \frac{1}{k}\left(A\,\frac{c_{J^-}^{\,2}}{c_{NO_2^-}} + 1\right)$$

gerade Linien ergeben, wenn Φ als Funktion von $c_{J^-}^{\,2}/c_{NO_2^-}$ aufgetragen wurde. Aus Abb.5 ist zu ersehen, daß dies tatsächlich der Fall ist. Hiermit ist bewiesen, daß das Geschwindigkeitsgesetz der Jod-Nitrit-Phosphat-Reaktion auch für die Jod-Nitrit-Azid-Reaktion gilt.

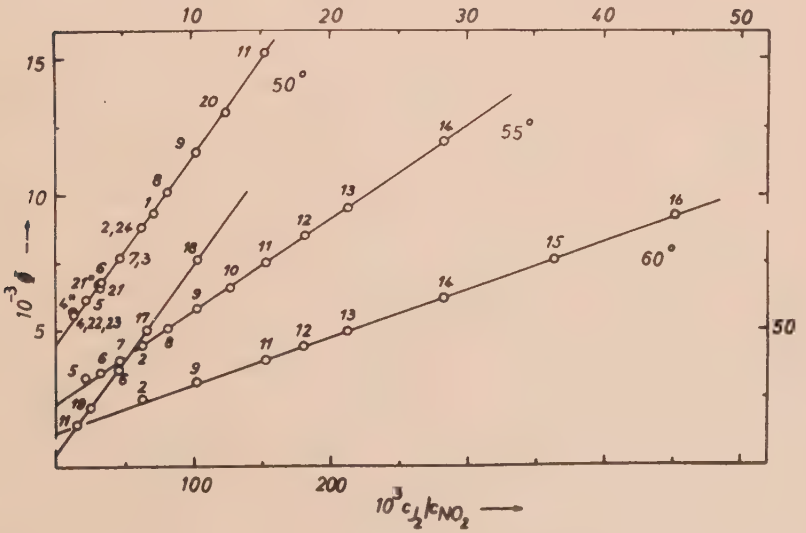


Abb.5

Diagramm zur graphischen Ermittlung der Konstanten k und A des Geschwindigkeitsgesetzes der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion.

*) Im Hinblick auf die Unsicherheit der K-Werte wurde bei den Ansätzen stets darauf geachtet, daß das Jod-Jodid/Trijodid-Gleichgewicht zu mehr als 90 % auf der Seite des Trijodids lag.

Aus der Neigung A/k der Geraden und dem Ordinatenabschnitt 1/k ergaben sich die in Tab.5 verzeichneten Werte für k und A. (Die Tabelle enthält auch k- und A-Werte, die von Durrant, Griffith und McKeown im Falle der Jod-Nitrit-Phosphat-Reaktion gefunden worden sind.)

Tab. 5. k- und A-Werte des Geschwindigkeitsgesetzes der Jod-Nitrit-Azid- und Jod-Nitrit-Phosphat-Reaktion.

	μ	Temp. °C	$A[l \cdot Mol^{-1}]$	$10^5 \cdot k[min^{-1}]$
Jod-Nitrit-Azid-Reaktion	2,0	50	155,8	22,22
	2,0	55	149,5	43,50
	2,0	60	142,8	81,30
Jod-Nitrit-Phosphat-Reaktion	0,7	50	153,5	28,4
	0,7	60	145,7	115,4
	2,7	50	160,7	13,8
	2,7	60	140,2	56,6

Der Temperaturabhängigkeit der k- und A-Werte der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion im Bereiche von 50 bis 60°C lassen sich die Exponentialfunktionen

$$\log k[min^{-1}] = 14,60 - 5895/T$$
$$\log A[l \cdot Mol^{-1}] = 0,9707 + 394,6/T$$

zuordnen (vgl. Abb.6 und 7).

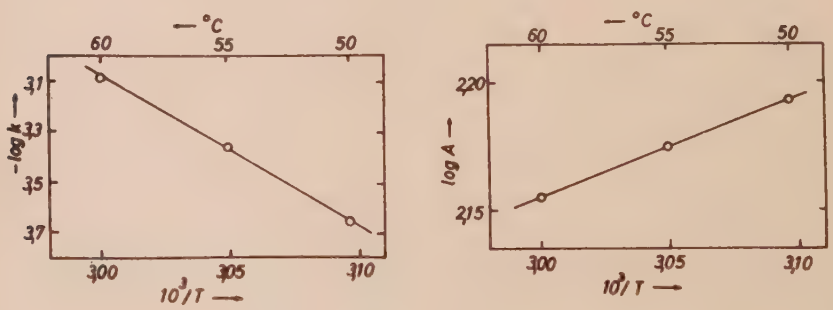


Abb.6 u.7
Zur Temperaturabhängigkeit der Konstanten k und A.

Zunächst mit dem Ziele, beim Vergleich der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion mit der Jod-Nitrit-Phosphat-Reaktion den Einfluß ver-

schiedener Medien möglichst auszuschalten, wurden auch Jod-Nitrit-Azid-Phosphat-Reaktionslösungen untersucht. (Eine Übersicht über sämtliche Versuchsansätze gibt Tab.6.) Hierbei ergab sich zuerst, daß das Jod in den Phosphatpufferlösungen etwas langsamer umgesetzt wird als in den ungepufferten Nitrit-Azid-Lösungen gleicher Ionenstärke (vgl. Abb.8, Vers.Nr.4 u.I).

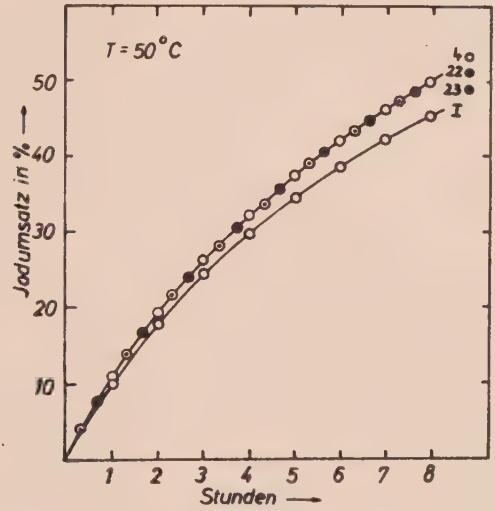


Abb.8

Zeitlicher Ablauf des Jodumsatzes bei der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion in ungepufferter (Vers.Nr.4) und Phosphat-gepufferter (Vers.Nr.I) Lösung bei vergleichbaren Versuchsbedingungen.

Sicher handelt es sich hier um eine Auswirkung des „Umgebungseffektes". Sehr auffällig war, daß selbst in stärker alkalischen Phosphatpufferlösungen ($c_{PO_4H_2^-}$: $c_{PO_4H^{2-}}$ = 0,02 : 0,2) stets wesentlich mehr von dem N_2-N_2O-Gemisch entwickelt wurde, als nach der Gleichung

(A) $$J_2 + 2\ NO_2^- + N_3^- \longrightarrow 2\ J^- + NO_3^- + N_2 + N_2O$$

zu erwarten war. Offensichtlich lief in gepufferten Lösungen neben der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion noch die Wasserstoffionen verbrauchende „Nitrit-Azid-Reaktion" ab (Wobei die Wasserstoffionen vom Dihydrogenphosphat geliefert wurden):

(B) $$NO_2^- + N_3^- + 2\ H^+ \longrightarrow N_2 + N_2O + H_2O.$$

Versuche ohne Jodzusatz bestätigten diese Vermutung vollkommen. Dieselben Versuche zeigten weiterhin, daß in Jod-Nitrit-Azid-Phosphat-Lösungen aber auch tatsächlich die Jod-Nitrit-Azid-Reaktion (A) abläuft, da die in gleichen Zeitintervallen bei Jodzusatz entstandene Gasmenge größer war als die bei der reinen Nitrit-Azid-Reaktion entwickelte. Allerdings war die erhöhte Gasmenge wiederum nicht so groß, wie sie, dem Jodverbrauch und der Geschwindigkeit der Nitrit-Azid-Reaktion entsprechend, hätte sein sollen. Hieraus ist zu schließen, daß in Jod-Nitrit-Azid-Phosphat-Reaktionslösungen die Reaktionen (A), (B) und

(C) $NO_2^- + OH_2 + J_2 + 2\ PO_4H^{2-} \longrightarrow NO_3^- + 2\ J^- + 2\ PO_4H_2^-$

nebeneinander ablaufen, wobei (A) auf die Umsetzung des Zwischenproduktes N_2O_4 mit Azid und (C) auf die Hydrolyse von N_2O_4 zurückgeführt werden kann. Aus einer Reihe von Versuchen bei 60°C ergab sich zunächst in sehr eindrucksvoller Weise, daß die Umsetzung (A) unabhängig von (B) verläuft und daß (A) - im Gegensatz zu (B) - durch Änderungen der Azidität und der Azid-Konzentration nicht beeinflußt wird (vgl. Abb.9). (Entsprechendes ergaben auch Versuche bei 40 und 50°C (vgl. Abb.8).) Jedoch wurde der Anteil von (A) am Jod-Umsatz erhöht, sofern die Jodid-Konzentration gesteigert wurde (vgl. Abb.10). (Man könnte dies mit der Hypothese erklären, daß die Umsetzung von N_2O_4 mit N_3^- über Nitrosyljodid verlaufen könnte: $N_2O_4 + J^- \longrightarrow NOJ + NO_3^-$, $NOJ + N_3^- \longrightarrow N_2 + N_2O + J^-$.)

Aus der Unabhängigkeit der Reaktion (A) von der Umsetzung (B) läßt sich zunächst schließen, daß (A) nach der Bildung von N_2O_4 nicht auf einem Wege fortgesetzt wird, der über salpetrige Säure führt,

$$N_2O_4 + H_2O \longrightarrow NO_2H + NO_3H$$

(HNO_2 ist sicher ein Zwischenprodukt der Nitrit-Azid-Reaktion), sondern, daß N_2O_4 <u>ohne</u> vorherige Hydrolyse unmittelbar oder mittelbar als Nitrosylnitrat weiterreagiert:

$$ONONO_2 \xrightarrow{\overset{N_3^-}{\boxed{Cl^-,\ J^-\ \ ONCl,J\ \ N_3^-}}} ON{\cdot}N_3 \longrightarrow N_2O + N_2$$

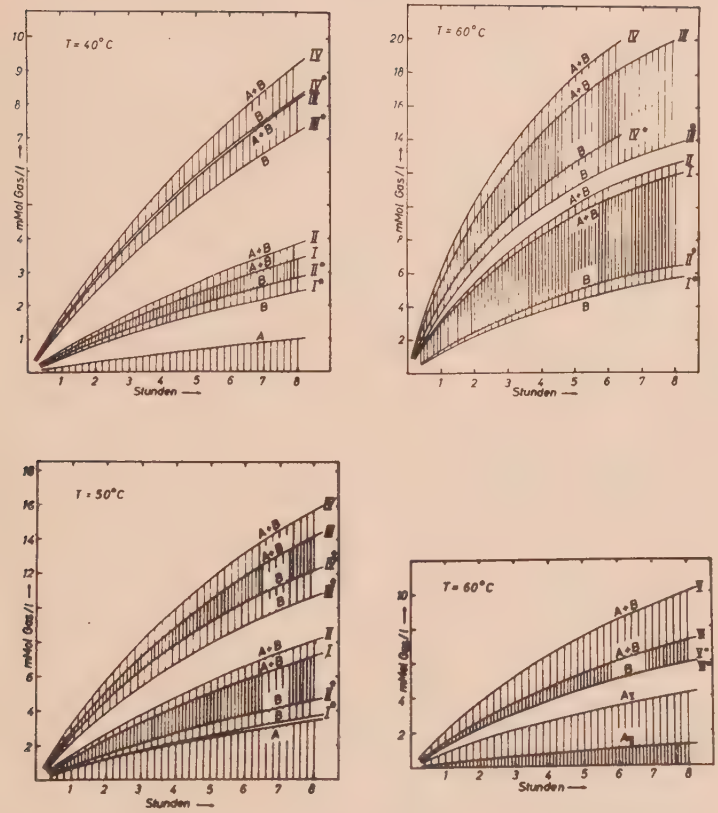


Abb.9 - 12

Gasentwicklung aus Nitrit-Azid-Jodid-haltigen Phosphatpufferlösungen mit und ohne (*) Jodzusatz. (A + B = Gesamtumsatz, B = Nitrit-Azid-Reaktion ohne Jodzusatz, A = durch Subtraktion bestimmter Umsatz der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion.)

Tab. 6. Zusammenstellung der Versuchsansätze in Phosphat-Pufferlösungen (μ = 2,0, Konzentrationen in mMol/l).

Vers. Nr.	C_{J_2}	C_{KJ}	C_{NaNO_2}	C_{NaN_3}	$C_{KH_2PO_4}$	$C_{Na_2HPO_4}$
I	5	20	200	10	20	200
II	|	|	|	100	|	|
III	|	|	|	10	30	150
IV	|	|	|	100	|	|
V	|	40	|	10	20	200
VI	|	80	|	|	|	|

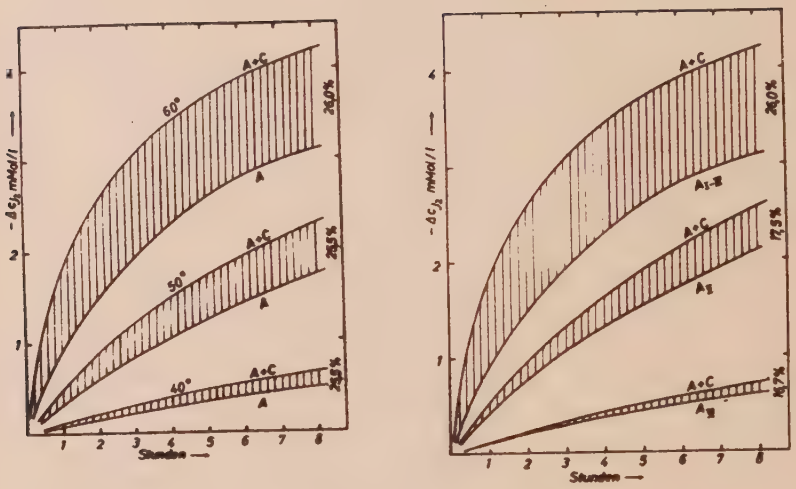


Abb.13 u.14

Anteil der Hydrolysereaktion an der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion in Phosphatpufferlösungen in Abhängigkeit von der Temperatur und in Abhängigkeit von der Jodid-Konzentration.

Endlich lassen sich auch Schlüsse hinsichtlich des Chemismus der Hydrolyse von Distickstofftetroxyd ziehen: Würde dieselbe auf einer Spaltung der symmetrischen Molekülform $O_2N \cdot NO_2$ beruhen, so müßte die Hydrolysereaktion (C) unabhängig vom der über $ONONO_2$ führenden Azidreaktion verlaufen und der Anteil der beiden Umsetzungen an der Gesamtreaktion würde einerseits durch die Hydrolysegeschwindigkeit von $O_2N \cdot NO_2$ und andererseits durch die Bildungsgeschwindigkeit von $ONO \cdot NO_2$ bestimmt werden. Nachdem aber beide Reaktionen miteinander gekoppelt sind (Jodideinfluß!), müssen die Hydrolyse- und die Azidreaktion über die gleiche N_2O_4-Form verlaufen.

4. Versuchsteil
zur Kinetik der Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure.

A. Darstellung der Ausgangsmaterialien.

a) Darstellung von reinem Distickstofftetroxyd.

Das für die kinetischen Umsetzungen verwendete Distickstofftetroxyd wurde durch thermische Zersetzung von Bleinitrat hergestellt und durch Destillation im Sauerstoffstrom von Stickoxydspuren befreit. Die zur Darstellung verwendete Apparatur zeigt Abb. 15.

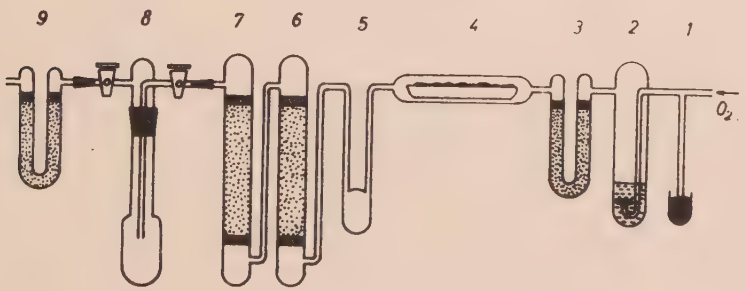


Abb.15
Ganzglasapparatur zur Darstellung von reinem N_2O_4.

Um eine Reduktion des N_2O_4 durch organische Stoffe möglichst zu vermeiden, bestanden alle Teile der Apparatur aus Glas. Ebenso waren Kondensationsgefäße und Trockenrohre zu einer Ganzglasapparatur verblasen. Der Sauerstoff wurde einer Stahlflasche entnommen. Er passierte ein Hg-Sicherheitsventil (1), wurde in einer Waschflasche (2) mit konz. H_2SO_4 getrocknet und in zwei mit Natronkalk gefüllten U-Rohren (3) von Kohlendioxydspuren befreit. Das Bleinitrat wurde im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und in das Zersetzungsrohr (4) aus Jenaer-Glas gefüllt. Bei mäßig eingestelltem Sauerstoffstrom wurde das Rohr gleichmäßig erhitzt und so das Bleinitrat zer-

setzt. Der größte Teil des Wassers blieb in einer mit Eis-Kochsalzmischung (-10°C) gekühlten Falle (5) zurück. Rohr (6) war mit bei 110°C getrocknetem Bleidioxyd gefüllt, Trockenrohr (7) mit Phosphorpentoxyd. Die gesamte Menge des entstandenen N_2O_4 wurde in einem zerlegbaren Kondensationsgefäß (8), welches mit einer Kohlensäure-Alkohol-Kältemischung gekühlt war, ausgefroren. Die Umsetzungsapparatur war gegen eventuelles Eindringen von Luftfeuchtigkeit durch ein Calciumchlorid-Rohr (9) gesichert.

Um das N_2O_4 im Hochvakuum schließlich in dünnwandige Ampullen abzufüllen, wurde das zerlegbare Kondensationsgefäß (8) an die in Abb. 16 aufgezeichnete Ganzglasapparatur angeschlossen.

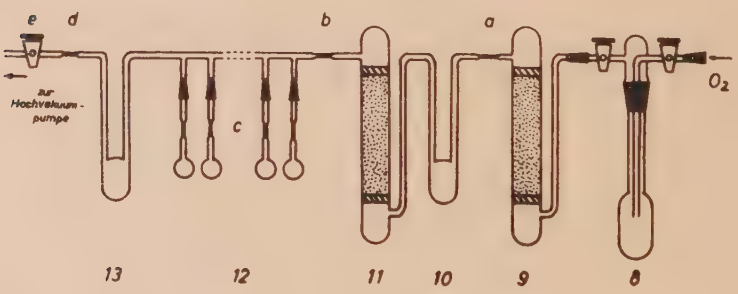


Abb.16

Apparatur zur Füllung von Hochvakuumampullen mit N_2O_4.

Zunächst wurde das N_2O_4 im Sauerstoffstrom aus dem zerlegbaren Kondensationsgefäß (8) über ein mit Phosphorpentoxyd beschicktes Rohr (9) in die Falle (10) kondensiert, die mit einer Kohlensäure-Alkohol-Kältemischung gekühlt war. Dann wurde die Kapillare bei a) abgeschmolzen, das N_2O_4 mit flüssiger Luft gekühlt und die Apparatur über Hahn e) mittels einer Quecksilberdiffusionspumpe auf Hochvakuum (10^{-5} Torr.) ausgepumpt. Darauf wurde Hahn e) geschlossen.

In dem mit flüssiger Luft ausgefrorenen N_2O_4 waren noch geringe Mengen Sauerstoff enthalten. Um diesen zu entfernen, wurde das gesamte N_2O_4 über ein Phosphorpentoxyd-Trockenrohr (10) in die Falle (13) umkondensiert und der freigewordene Sauerstoff mit der Quecksilberdiffusionspumpe abgepumpt. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Dann wurde die hochevakuierte Apparatur an den Kapillaren bei b) und d) abgeschmolzen. Aus der Kondensationsfalle (13) wurden nun durch Kühlung mit flüssiger Luft entsprechende Mengen von N_2O_4 in die Zerschlagampullen einkondensiert, die bei c) abgeschmolzen wurden. Durch Zurückwiegen der gefüllten Ampullen einschließlich ihres Schliffansatzstückes ergaben sich genaue Mengen von N_2O_4.

Das so dargestellte N_2O_4 war völlig farblos und somit nicht durch NO verunreinigt. (Ein Entstehen von Distickstoffpentoxyd ist bei der Zersetzung von Bleinitrat nicht zu erwarten.)

b) <u>Darstellung von reiner Stickstoffwasserstoffsäure.</u>

Die zur Umsetzung benötigte Stickstoffwasserstoffsäure wurde in der Apparatur Abb.17 durch Zersetzen von Natriumazid mit halbkonzentrierter Schwefelsäure dargestellt.

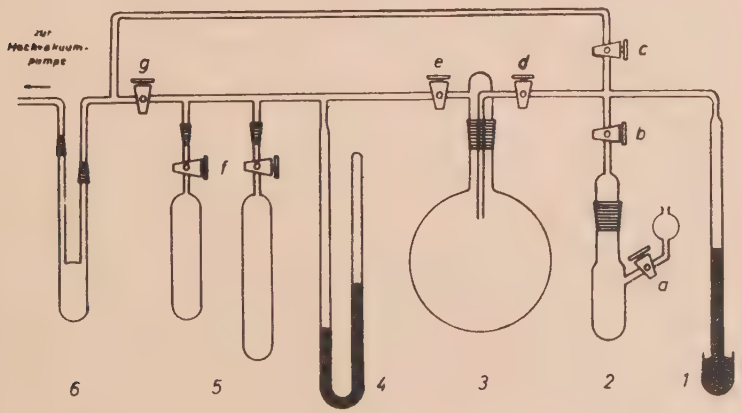


Abb.17

Apparatur zur Darstellung von gasförmiger Stickstoffwasserstoffsäure.

Da beim Arbeiten mit flüssiger und fester Stickstoffwasserstoffsäure sehr leicht unvorhergesehene Explosionen eintreten, wurde die Verbindung nur gasförmig hergestellt und der Gasdruck unter dem Sättigungsdampfdruck der Stickstoffwasserstoffsäure gehalten (vgl. Tab.1). Ein engmaschiges Drahtgitter umgab die Gesamtapparatur.

Zur Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure wurde der Gasentwickler (2) mit etwa 1 g Natriumazid beschickt (das Natriumazid war vorher im Trockenschrank bei 110°C getrocknet worden) und die gesamte Apparatur mit der Quecksilberdiffusionspumpe hoch evakuiert. Dann wurden die Hähne (c), (d), (e) und (g) geschlossen und aus dem Trichter über Hahn (a) Schwefelsäure (3 Teile konz. Schwefelsäure + 2 Teile Wasser) tropfenweise eingesaugt. (Ein Überschuß von einigen Tropfen Säure ist zu vermeiden, da sich die Stickstoffwasserstoffsäure sehr leicht löst und der Druck über dieser Lösung bei 20°C nur einige Torr. beträgt.) Der Druckanstieg konnte am Manometer (1) verfolgt werden. Durch kurzes Öffnen von Hahn (d) wurde die feuchte Stickstoffwasserstoffsäure in den hochevakuierten Trockenkolben (3) eingelassen. Als Trockenmittel diente Calciumchlorid, welches vorher im Hochvakuum bei 180°C entwässert worden war. (Phosphorpentoxyd eignet sich nicht als Trockenmittel, da es größere Mengen von Stickstoffwasserstoffsäure adsorbiert.) Nach Schließen des Hahnes (d) wurde erneut Stickstoffwasserstoffsäure entwickelt, bis der durch Manometer (1) angezeigte Druck im Trockenkolben ungefähr 300 Torr. betrug. Die Stickstoffwasserstoffsäure wurde 12 Stunden getrocknet. Durch Öffnen des Hahnes (e) füllten sich die hochevakuierten Ampullen (5) bzw. das Reaktionsgefäß mit gasförmiger N_3H. Das Spiegelmanometer (4) gestattete eine genaue Ablesung des Druckes.

Die in dem Gasentwickler verbliebene feuchte Stickstoffwasserstoffsäure wurde durch Einsaugen von Wasser über Hahn (a) unschädlich gemacht. Nach Schließen des Hahnes (b) wurde der Gasentwickler abgenommen. Der geringe Rest von N_3H, der in den Manometern (1) und (4) zurückgeblieben war, wurde vor dem Belüften der Apparatur durch flüssige Luft in die abnehmbare Vorlage (6) eingefroren. (Damit wurde vermieden, daß sich N_3H im den Manometern kondensiert, was gelegentlich zu einer

Explosion führte.) Die eingefrorene N_3H wurde an einem sicheren Ort aufgetaut.

B. Kinetische Untersuchung der Umsetzung.

a) Beschreibung des Reaktionsgefäßes und des Unicam-Spektralphotometers SP 600.

Als Reaktionsgefäß für die Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure in der Gasphase diente eine doppelwandige Glasröhre aus Pyrexglas, deren Enden durch planparallele Glasplatten verschlossen werden konnten. Die Länge des Reaktionsgefäßes betrug genau 50,0 cm, der Innendurchmesser 4,2 cm. Durch die Doppelwandung konnte von einem Thermostaten Wasser der gewünschten Temperatur geleitet werden. Da die planparallelen Glasplatten nicht temperiert werden konnten, wurde die Raumtemperatur durch einen regulierbaren Ventilator auf die jweilige Versuchstemperatur gebracht. Die Temperaturkonstanz innerhalb des Reaktionsgefäßes betrug $\pm$ o,2°C.

Um die Abnahme der Extinktion von NO_2 in dem Reaktionsgefäß messend verfolgen zu können, wurde ein Unicam-Spektralphotometer SP 600 in entsprechender Weise umgebaut (vgl.Abb.18).

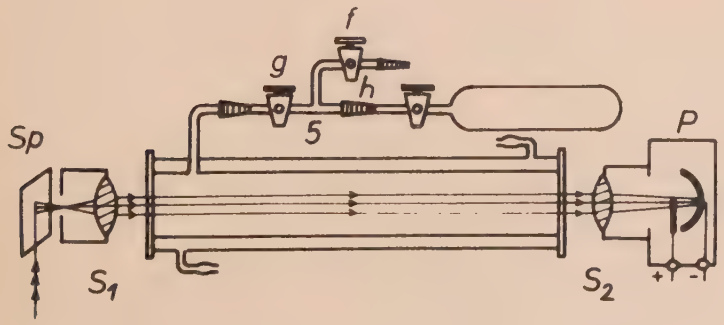


Abb.18

Messanordnung zur Bestimmung der Extinktion von Stickstoffdioxyd.

Ein Planspiegel (S_p) lenkte den monochromatischen Lichtstrahl, der durch ein Prisma innerhalb des Spektralphotometers erzeugt wurde, durch die Sammellinse (S_1) ab. Dahinter lag das Reaktionsgefäß auf einem Wagen, der auf Schienen senkrecht zur Strahlenrichtung hin und her bewegt werden konnte. Zur Vergleichsmessung waren neben der Halterung für das Reaktionsgefäß planparallele Glasscheiben angebracht, von der gleichen Stärke und Glassorte wie die Abschlußscheiben des Reaktionsgefäßes. Der monochromatische Lichtstrahl wurde nach Durchlaufen der Glasröhre durch die Sammellinse (S_2) auf die Photozelle (P) geworfen, die parallel mit der Photozelle des Gerätes geschaltet war. Die ganze Meßanordnung konnte durch einen Holzkasten vollkommen lichtdicht abgeschlossen werden.

Vor Beginn der Versuche wurde die Meßgenauigkeit des umgebauten Spektralphotometers überprüft. Dabei zeigte sich, daß die Absorptionsspektren vergleichbarer $KMnO_4$-Lösungen sowohl in der ursprünglichen als auch in der neuen Meßanordnung mit den Angaben in der Literatur übereinstimmen. Ein anderer Versuch überzeugte davon, daß die Lichtdurchlässigkeit der hochevakuierten Röhre 99,8 % betrug.

b) Eichen des Reaktionsgefäßes mit bekannten Mengen von Stickstoffdioxyd.

Da die Reaktionsröhre mit genau definierten Mengen von gasförmigem Stickstoffdioxyd gefüllt sein mußte, wurde eine Ganzglasapparatur (vgl. Abb.19) verwendet, deren Volumen genau bekannt war.

Die gesamte Apparatur wurde mit einer Quecksilberdiffusionspumpe luftleer gepumpt. Die im Hochvakuum abgefüllten Ampullen, welche genaue Mengen von N_2O_4 enthielten, wurden im Zerschlagrohr (1) mit einem magnetischen Hammer zerschlagen. Dann wurde das N_2O_4 mit flüssiger Luft in den Kühlzapfen (2) kondensiert. Von dort konnte es, nachdem Hahn (b) geschlossen war, über die Hähne (c) und (e, g) in den Kolben (3) und das Reaktionsgefäß (4) expandieren. Betrug die Einwaage der N_2O_4-Ampullen mehr als 100 mg, so mußte durch nochmalige Expansion die Konzentration des NO_2 in dem Reaktionsgefäß ver-

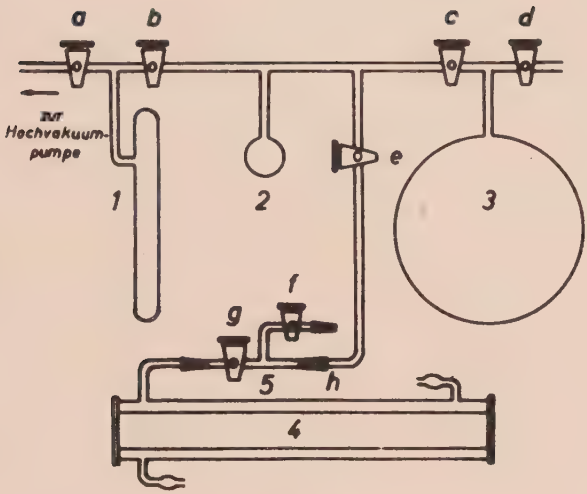


Abb.19

Ganzglasapparatur zum Füllen des Reaktionsgefäßes mit NO_2.

mindert werden. Dazu wurde Hahn (g) geschlossen und die gesamte Apparatur außer Reaktionsgefäß (4) mit der Quecksilberdiffusionspumpe hoch evakuiert. Das in dem Reaktionsgefäß (4) verbliebene NO_2 konnte sich dann auf die gesamte Apparatur bis Hahn (b) und (d) verteilen.

Bei der Aufnahme des gesamten Absorptionsspektrums von NO_2 ergab sich, daß das Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge von 435 mμ am Günstigsten für die eingestellten Konzentrationen von C_{NO_2} lag. Alle kinetischen Messungen wurden deshalb bei dieser Wellenlänge ausgeführt. (Stickstoffwasserstoffsäure absorbiert erst im ultravioletten Teil des Lichtes.)

Vor jeder Umsetzung wurde eine Stunde bei 25°C temperiert und die Extinktion des in dem Reaktionsgefäß befindlichen Stickstoffdioxyds gemessen. Die abgelesenen Extinktionswerte E wurden in Abhängigkeit von der berechneten Stickstoffdioxydkonzentration C_{NO_2} aufgetragen. Jede Bestimmung wurde mehrmals ausgeführt und der Mittelwert gebildet. Dabei ergab sich eine gerade Linie (vgl. Abb.1 und Tab.7).

Tab. 7. Extinktionswerte von Stickstoffdioxyd.
λ = 435 mμ, Schichtdicke = 50 cm, Eichtemperatur 25°C.

Vers. Nr.	$C_{N_2O_4}$ [g]	$10^6 \cdot C_{NO_2}$ [Mol/l]	E	$10^6 \cdot C_{NO_2}/E$
1	o,1326	29,0	o,200	145
2	o,1339	29,4	o,195	151
3	o,2068	45,2	o,316	143
4	o,2176	47,6	o,319	149
5	o,2227	48,8	o,329	148
6	o,2234	49,0	o,340	144
7	o,2838	60,2	o,410	147
8	o,2749	60,4	o,431	140
9	o,3211	70,4	o,485	145
10	o,3400	72,7	o,488	148
11	o,3375	74,1	o,521	142
12	o,3546	77,8	o,549	142
13	o,3759	79,8	o,560	143
14	o,3835	81,2	o,560	145
15	o,0309	81,2	o,569	143
16	o,3943	86,4	o,611	141
17	o,4100	87,0	o,590	147
18	o,4324	94,8	o,659	144
19	o,4482	95,3	o,672	142
20	o,4816	102,2	o,710	140
21	o,4907	107,6	o,770	140
22	o,5226	111,2	o,780	143
23	o,5278	115,6	o,826	140
24	o,6854	145,6	o,980	148

Der Mittelwert von C_{NO_2}/E beträgt $K = 144,4 \cdot 10^{-6}$ [Mol/l].

c) Berechnung der Stickstoffdioxyd- und Stickstoffwasserstoffsäure-Konzentrationen im Reaktionsgefäß.

Zur Berechnung der NO_2-Konzentrationen im Reaktionsgefäß mußte das Volumen der Ganzglasapparatur (vgl. Abb.19) genau bekannt sein. Zu dieser Bestimmung wurden gemessene Mengen vollkommen trockenen und luftfreien Kohlendioxyds in die Apparatur gebracht und aus den abgelesenen Drucken das Volumen nach der Gasgleichung berechnet (vgl. Diplomarbeit Vahlensiek, Würzburg 1955). Die Volumina des Zwischenstückes (5) und der Reaktionsröhre (4) wurden durch Auswägen mit Wasser ermittelt. Alle Bestimmungen wurden dreimal ausgeführt.

Volumen der Glasapparatur, eingeschlossen durch die Hähne (b), (d) und (g):	$v_1 = 7{,}598$ l
Volumen des Reaktionsgefäßes (4) bis Hahn (g):	$v_2 = 0{,}666$ l
Gesamtvolumen:	$v_3 = 8{,}264$ l

Die Konzentration des NO_2 in dem Reaktionsgefäß berechnete sich nach

$$c_{NO_2} = \frac{G}{M \cdot V} \; [\text{Mol/l}].$$

(In dieser Beziehung bedeutet G [g] das Gewicht von N_2O_4 in der Hochvakuumampulle, M = 46,008 das Molekulargewicht von NO_2 und V das Gesamtvolumen, auf welches die Ausgangsmenge von N_2O_4 expandiert wurde. Hierbei ist

bei einmaliger Expansion:	$V = v_3 = 8{,}264$ l,
bei zweimaliger Expansion:	$V = \frac{v_1^2}{v_2} = 102{,}54$ l,
bei Zerschlagen einer N_2O_4-Ampulle in dem Reaktionsgefäß:	$V = v_2 = 0{,}666$ l.)

Die Beziehung zur Berechnung der N_3H-Konzentration in dem Reaktionsgefäß zu Beginn der Umsetzung läßt sich aus der allgemeinen Gasgleichung ableiten. Wurde die Stickstoffwasserstoffsäure aus einer Ampulle in das Reaktionsgefäß gelassen, so berechnete

sich die Konzentration nach $C_{N_3H} = \frac{p_o}{R \cdot T} \frac{v_o}{v}$ [Mol/l],

bei direktem Füllen nach $C_{N_3H} = \frac{p_o}{R \cdot T}$ [Mol/l].

(Hierin bedeuten p_o [Torr.] der am Manometer (4) (vgl.Abb.17) abgelesene N_3H-Druck, T die Abfülltemperatur in °K, R=62,4 [Torr.·l·Grad^{-1}] die Gaskonstante, v_o das Volumen der Abfüllampulle und v das Gesamtvolumen von Reaktionsgefäß, Ampulle und Zwischenstück.) Das Volumen der Ampullen wurde durch dreimaliges Auswägen mit Wasser bestimmt. Die in Tab.8 aufgeführten reziproken Werte von C_{N_3H} sind jeweils Mittelwerte. Sie ergeben sich, wenn die Hälfte der eingesetzten NO_2-Konzentration von der N_3H-Konzentration subtrahiert wird.

d) Beschreibung der kinetischen Messung.

Wie vorher beschrieben, wurde eine genaue Menge von NO_2 in die hochevakuierte Reaktionsröhre gebracht. Die mit N_3H gefüllten Ampullen wurden an den Schliff (h) des Zwischenstückes (5) gesetzt und dieses über Hahn (f) hoch evakuiert (vgl. Abb.18). Die Konzentration von N_3H war genau bekannt. Vor Beginn der kinetischen Messungen wurde das Reaktionsgefäß eine Stunde temperiert. Ebenso wurde mit einem regulierbaren Ventilator die Raumtemperatur auf die Versuchstemperatur gebracht und so die N_3H-Ampulle temperiert. Durch kurzes Öffnen des Hahnes (g) wurde die Stickstoffwasserstoffsäure in die Reaktionsröhre gelassen. Hahn (g) wurde geschlossen, die N_3H-Ampulle abgenommen und die Versuchsanordnung durch einen Kasten lichtdicht abgeschlossen.

Bei Versuchen mit hoher N_3H-Konzentration wurde die Stickstoffwasserstoffsäure direkt in das Reaktionsgefäß eingelassen, in welches vorher durch Abnehmen der planparallelen Abschlußscheiben eine N_2O_4-Ampulle (2 - 5 mg N_2O_4-Einwaage) gebracht worden war. Nach einstündigem Temperieren wurde die Ampulle durch Auf- und Abbewegen des Gefäßes zerschlagen. Nach etwa einer Minute wurden jeweils die Extinktionswerte abgelesen.

In Versuch Nr. 4 bei 30°C wurde sofort nach dem Beginn der Umsetzung trockene Luft (O_2 und N_2) in das Reaktionsgefäß gelassen. Dazu wurden an den Schliff (h) des Zwischenstücks (5) (vgl. Abb.18) ein wirksames Phosphorpentoxyd-Trockenrohr und

eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure als Blasenzähler geschlossen. Hahn (g) wurde soweit geöffnet, daß sich bei schneller Blasengeschwindigkeit das Reaktionsgefäß innerhalb weniger Minuten mit getrockneter Luft füllte. Die Außentemperatur betrug ebenfalls 30°C, der Luftdruck 748 Torr.

Um die Versuche Nr. 7 und 9 bei 25°C in Anwesenheit von Stickoxyd ablaufen zu lassen, wurde aus einem Vorratskolben reines Stickoxyd in eine größere Ampulle abgefüllt (v = 116,6 ml, p_{NO} = 390 Torr., T = 24,0°C (Vers. Nr.7); p_{NO} = 397 Torr., T = 21,5°C (Vers. Nr.9)). Eine kleine Zerschlagampulle mit einer geringen Einwaage von N_2O_4 (2 - 5 mg) wurde in das Reaktionsgefäß gebracht. Reaktionsgefäß und Zwischenstück wurden dann hoch evakuiert. Zuerst wurde über Hahn (g) temperierte N_3H eingelassen, anschließend Hahn (g) geschlossen und die N_3H-Ampulle durch eine NO-Ampulle ersetzt. Zwischenstück (5) wurde wieder hoch evakuiert. Nach einstündigem Temperieren konnte durch kurzes Öffnen von Hahn (g) das Stickoxyd, dessen Druck in dem Reaktionsgefäß größer war als der von NO_2 und N_3H zusammen, in dieses einströmen. Durch Auf- und Abbewegen des Reaktionsgefäßes wurde die N_2O_4-Ampulle zertrümmert. Die Raumtemperatur entsprach der Versuchstemperatur.

C. Tabellarische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Tab. 8. Meßwerte zur Ermittlung der Konstanten des Geschwindigkeitsgesetzes der Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure (vgl.Abb.2)

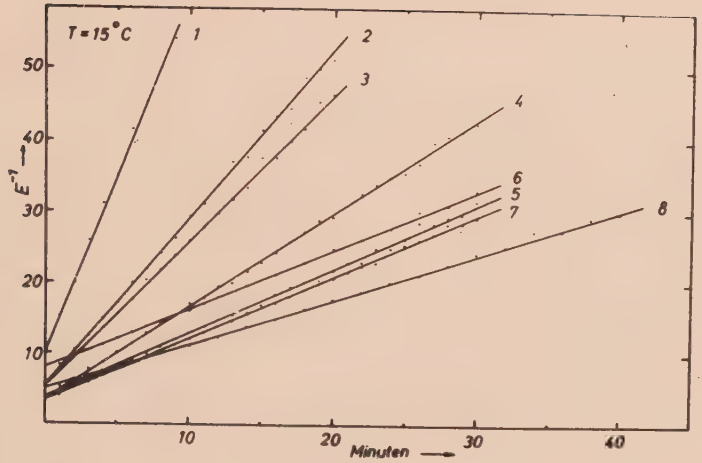
	Vers.Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15°C	$10^{-3}/c_{N_3H}$ Mol^{-1}.l	0,124	0,207	0,323	0,516	0,632	0,803	1,030	1,224	-	-
	dt/dE^{-1}	0,200	0,424	0,488	0,760	1,09	1,19	1,15	1,59	-	-
20°C	$10^{-3}/c_{N_3H}$ Mol^{-1}.l	0,125	0,216	0,302	0,521	0,618	0,855	1,193	1,533	-	-
	dt/dE^{-1}	0,584	0,711	0,953	1,61	1,81	2,62	3,40	4,14	-	-
25°C	$10^{-3}/c_{N_3H}$ Mol^{-1}.l	0,132	0,210	0,320	0,500	0,789	0,845	1,03	1,22	1,57	-
	dt/dE^{-1}	0,904	1,10	1,61	2,48	3,49	3,75	4,50	5,20	6,60	-
30°C	$10^{-3}/c_{N_3H}$ Mol^{-1}.l	0,125	0,201	0,292	0,317	0,509	0,629	0,636	0,737	1,18	1,51
	dt/dE^{-1}	1,10	1,60	2,58	2,58	3,50	4,55	4,40	4,72	7,81	10,00

Tab. 9. Meßwerte zur Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure bei 15°C (vgl.Abb.20).

Vers. Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8
t min	E^{-1}							
0	10,52	6,00	6,28	3,71	3,92	9,09	3,12	4,59
1	15,15	7,88	8,20	5,13	4,76	9,61	4,02	-
2	20,00	10,52	10,00	6,41	5,68	10,01	5,14	6,04
3	26,00	12,50	11,62	7,88	6,41	10,41	5,95	-
4	31,20	14,92	13,70	8,78	7,19	11,20	6,94	7,58
5	35,10	17,26	15,62	10,31	8,40	12,10	8,06	-
6	41,60	19,61	17,71	11,38	9,09	13,00	8,77	8,62
7	45,40	22,00	20,40	12,82	10,00	13,80	9,35	-
8	50,00	24,10	21,80	14,29	11,00	14,50	10,81	10,00
9	54,10	26,35	23,80	15,40	12,13	15,40	11,30	-
10	60,50	29,40	26,00	17,25	13,00	16,00	12,20	11,12
11		31,25	27,80	17,85	13,80	17,25	12,99	-
12		33,90	29,85	19,61	14,82	18,05	13,80	12,35
13		37,05	31,80	20,00	15,65	-	14,71	-
14		37,75	33,40	21,75	16,00	19,80	15,88	13,90
15		41,65	37,70	23,00	16,95	-	16,68	-
16		43,50	37,70	24,40	18,53	21,30	17,25	14,93
17		44,50	40,00	26,30	19,62	-	18,19	-
18		48,80	41,70	27,40	20,20	23,00	19,23	16,40
19		50,00	45,50	29,00	20,60	-	20,00	-
20		51,30	46,50	29,40	22,00	25,00	20,85	17,85
21				31,25	23,00	-	21,75	-
22				32,80	23,10	26,35	22,45	18,88
23				32,25	25,00	-	23,00	-
24				35,10	25,00	27,80	24,40	20,20
25				35,70	26,30	-	25,65	-
26				37,00	28,80	30,30	26,35	21,30
27				40,00	28,60	-	27,05	-
28				40,85	28,95	31,25	28,60	22,75
29				41,60	29,85	-	28,60	-
30				42,60	31,75	33,30	29,40	24,40
32								25,35
34								27,80
36								27,80
38								29,40
40								30,30
42								32,25
44								33,30
45								33,30

Tab. 10. Meßwerte zur Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure bei 20°C (vgl.Abb.21).

Vers. Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8
t min	K^{-1}							
0	6,03	7,35	3,78	4,26	3,33	5,21	7,04	1,68
1	7,00	8,70	4,55	4,74	3,82	–	–	1,85
2	8,26	10,10	5,81	5,10	4,27	5,62	8,00	2,11
3	9,34	10,99	6,90	5,78	4,72	–	–	2,34
4	10,48	13,50	7,88	6,00	5,24	5,82	8,34	2,68
5	12,50	14,00	9,09	6,75	5,69	–	–	3,07
6	13,35	15,75	9,90	7,46	6,10	6,33	9,01	3,00
7	15,40	17,00	10,64	7,94	6,71	–	–	3,40
8	17,55	18,40	12,35	8,34	7,14	7,23	9,80	3,60
9	19,25	20,00	12,50	9,01	7,81	–	–	3,91
10	20,00	22,00	14,10	9,80	8,26	8,00	10,00	4,00
11	22,24	22,70	14,82	10,41	9,09	–	–	4,41
12	23,83	24,60	15,88	10,64	9,52	9,01	10,77	4,50
13	25,64	25,00	17,55	11,76	10,00	–	–	4,90
14	27,80	27,00	17,55	12,20	10,88	9,17	11,78	5,00
15	28,60	27,80	18,51	12,80	11,00	–	–	5,41
16	31,25	29,40	20,00	13,70	11,62	10,10	12,34	5,50
17	32,30	31,25	21,75	14,09	12,20	–	–	5,82
18	34,50	33,33	22,75	14,50	12,81	11,00	12,50	5,98
19	35,70	33,33	23,55	15,39	13,51	–	–	6,37
20	38,45	35,10	25,00	16,00	13,51	11,90	12,99	6,50
21			25,00	16,68	14,40	–	–	6,80
22			27,03	17,25	15,16	12,80	14,08	7,04
23			27,03	17,87	15,16	–	–	7,30
24			29,00	18,88	16,00	13,00	14,29	7,52
25			29,40	19,05	16,68	–	–	7,70
26			30,80	20,00	17,25	14,09	15,62	8,00
27			32,15	20,00	17,56	–	–	8,40
28			32,80	21,05	18,02	15,25	15,88	8,55
29			33,33	21,25	18,88	–	–	8,55
30			35,10	21,75	20,00	15,40	16,41	8,85
32						16,40	16,68	9,50
34						16,80	16,86	9,90
36						18,03	17,52	10,22
38						18,88	17,86	11,00
40						19,10	18,87	11,35
42						20,40	19,44	11,70
44						20,40	20,83	12,00
46						22,00	20,40	12,55
48						22,00	20,40	13,23
50						24,05	21,74	13,75
52						24,05	22,20	
54						25,00	23,83	
56						25,65	23,83	
58						25,34	24,40	
60						27,05	25,00	



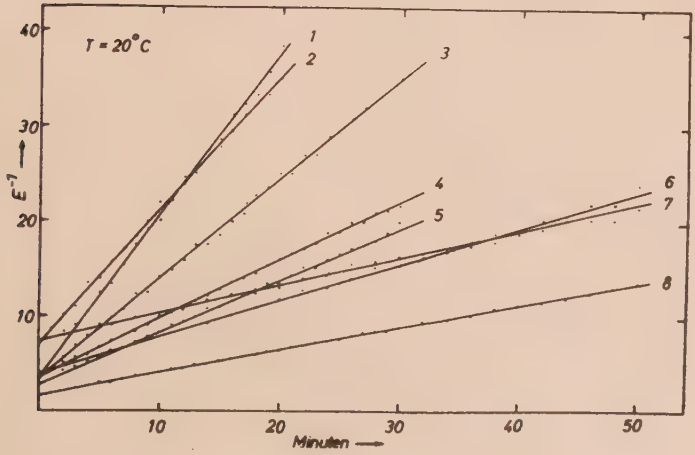


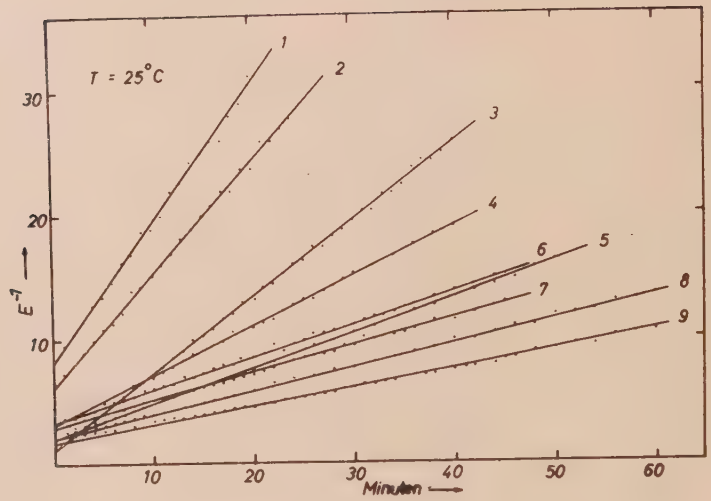
Abb.20 u.21
Abhängigkeit des Kehrwertes der Extinktion E von der Zeit t.

Tab. 11. Meßwerte zur Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure bei 25°C (vgl.Abb.22).

Vers.Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t min	E^{-1}								
0	8,20	6,50	2,27	3,24	2,50	3,57	2,90	2,50	2,08
1	9,61	7,31	2,62	3,70	2,70	3,86	3,12	2,60	2,22
2	10,60	8,00	3,01	3,92	2,99	3,92	3,42	2,70	2,32
3	11,50	9,00	3,45	4,30	3,10	4,16	3,62	2,80	2,48
4	12,80	10,00	3,94	4,64	3,40	4,35	3,86	3,00	2,63
5	13,50	10,87	4,45	4,88	3,50	4,56	4,11	3,15	2,75
6	14,70	11,38	5,00	5,55	3,79	4,95	4,31	3,38	2,86
7	16,30	12,20	5,44	5,89	4,00	5,21	4,39	3,50	-
8	16,90	14,00	6,06	6,37	4,29	5,35	4,71	3,68	3,03
9	18,90	14,28	6,58	6,50	4,61	5,95	4,93	3,91	-
10	18,90	15,17	7,14	6,90	4,90	6,07	5,20	4,00	3,29
11	20,00	16,00	7,81	7,41	5,13	6,30	5,26	4,20	3,44
12	22,00	16,95	8,61	7,70	5,40	6,37	5,56	4,38	3,61
13	22,70	18,20	9,09	8,34	5,71	7,05	5,69	4,59	3,69
14	24,40	18,87	10,01	8,85	5,99	6,90	5,91	4,74	3,78
15	25,00	20,00	10,41	9,17	6,18	7,36	6,06	5,00	3,91
16	26,00	20,80	10,87	9,61	6,49	7,70	6,29	5,18	4,00
17	26,00	22,00	11,77	9,80	6,71	8,00	6,50	5,26	4,15
18	28,00	22,00	12,12	10,64	6,99	8,00	6,80	5,49	4,25
19	29,00	23,80	13,00	10,76	7,30	8,48	6,90	5,70	4,43
20	31,20	23,80	13,25	11,00	7,58	8,62	7,15	5,88	4,53
21		26,00	14,29	11,38	-	8,93	7,40	-	4,76
22		26,00	14,50	11,62	8,20	9,61	7,70	6,49	4,85
23		27,00	15,38	12,35	-	9,02	-	-	5,05
24		27,80	16,13	12,81	8,70	9,61	8,40	6,85	5,16
25		29,00	16,40	13,33	-	9,90	8,61	-	5,26
26			17,54	13,33	9,52	10,53	8,77	7,00	5,41
27			17,54	13,90	-	10,53	8,77	-	5,55
28			18,34	14,29	9,90	10,76	8,94	7,58	5,71
29			18,88	14,92	-	10,99	9,44	-	6,00
30			19,61	15,40	10,51	11,23	9,44	7,70	6,10
31			20,40	-	-	11,62	10,21	-	-
32			20,40	16,20	11,00	11,90	10,00	8,20	6,41
33			21,75	-	-	11,90	-	-	6,50
34			21,75	16,65	11,63	12,20	10,30	8,55	6,59
35			22,45	-	-	12,60	10,54	-	-
36			23,80	17,65	12,35	12,80	10,81	9,01	7,00
37			24,40	-	-	-	-	-	7,04
38			24,40	18,47	12,67	13,42	11,50	9,25	7,10
39			25,00	-	-	-	-	-	-
40			26,00	19,08	13,34	14,00	11,50	10,00	7,40
42					13,90	14,40	12,05	10,00	7,75
44					14,29	15,00	12,59	10,52	8,00
45					-	15,18	13,00	-	8,26
46					14,82			11,00	8,40
48					15,88			11,00	9,00
50					16,27			11,90	9,18
52								12,05	9,53
54								12,20	9,44
56								12,97	10,20
58								13,16	10,41
60								13,60	10,52

Tab. 12. Meßwerte zur Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure bei 30°C (vgl.Abb.23).

Vers. Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t min	E^{-1}									
0	6,50	6,03	3,38	6,41	5,60	4,49	4,16	2,78	2,31	3,36
2	8,34	7,51	4,25	7,30	5,29	5,10	4,61	3,09	2,57	3,57
4	10,00	8,13	5,15	8,00	6,06	5,71	4,97	3,52	2,83	3,73
6	11,78	9,53	5,81	9,09	6,90	5,99	5,44	3,77	2,94	3,85
8	13,52	10,42	6,54	9,90	7,20	6,80	5,85	4,19	3,23	-
10	15,65	12,12	7,14	10,88	8,00	7,20	6,25	4,55	3,50	4,27
12	17,26	12,85	8,00	11,90	8,20	7,40	6,71	5,00	3,73	4,33
14	19,05	13,88	8,76	12,19	9,01	8,00	7,15	5,59	4,00	4,50
16	20,80	16,00	9,44	13,33	9,35	8,55	7,64	5,85	4,24	4,85
18	23,20	16,68	10,30	14,49	10,00	9,09	8,00	6,10	4,50	4,93
20	25,00	17,88	11,00	14,71	11,00	9,52	8,40	6,66	4,78	5,13
22	26,00	19,05	11,62	15,38	11,25	9,81	9,00	7,14	5,10	5,25
24	27,80	21,25	12,66	16,68	11,75	10,40	9,25	7,40	5,26	5,55
26	29,85	21,75	13,33	16,95	12,35	10,63	-	8,19	5,50	5,68
28	30,80	24,40	13,89	17,92	12,50	11,12	10,20	8,26	5,65	5,85
30	33,90	25,00	15,15	-	13,80	11,77	10,62	8,93	5,99	6,02
32		25,65	15,62	19,60	14,00	12,05	11,23	9,34	6,25	6,25
34		26,30	-	20,00	14,50	12,50	11,36	-	6,25	6,66
35		-	16,68	-	-	12,68	11,62	10,00	6,62	6,62
36		28,98	17,25	21,50	14,85	12,84	12,32	10,52	7,00	6,66
38		29,40	18,19	21,75	16,00	13,34	12,50	10,25	7,00	6,85
40		31,00	18,80	-	16,00	14,09	12,65	10,88	7,25	6,95
42		30,08	19,62	23,00	17,25	14,20	13,20	10,99	7,64	7,20
44		32,80	20,40	24,40	17,87	14,50	13,89	11,90	7,58	7,35
45		33,90	-	-	-	14,95	14,09	11,90	-	7,35
46			21,04	25,34	17,87	15,00	14,09	12,20	8,00	7,40
48			21,52	25,65	18,20	15,55	14,80	12,75	8,06	-
50			22,76	26,20	19,06	16,00	15,38	13,08	8,69	7,87
52			23,45	27,78	20,00	16,20	15,62	13,42	9,00	8,25
54			24,20	28,20	20,20	16,65	16,20	14,29	9,12	8,40
55			24,40	28,20	-	-	16,65	14,29	-	8,60
56			25,00	28,60	21,00	17,36	16,65	14,39	9,45	8,62
58			-	29,00	21,60	17,62	17,00	14,39	9,80	8,70
60			26,50	30,00	21,80	18,20	17,85	15,62	9,85	9,17
62			27,20	30,76			18,00	15,51		9,17
64			28,58	31,24			-	16,00		9,44
65			28,58	32,00			19,60	16,00		9,09
66			29,00	32,50			18,88	-		9,71
68			29,70	33,40			19,24	17,40		9,90
70			30,50	33,90			20,00	17,18		10,00
72			31,20				20,00	18,18		10,31
74			32,00				21,05	18,18		10,31
75			32,00				-	18,40		10,41
76							21,05	18,60		-
78							22,12	18,90		10,81
80							22,00	19,60		11,10
82							22,45			11,11
84							23,00			11,62
85							23,80			11,78
86							23,25			11,58
88							24,10			11,78
90							24,40			12,20



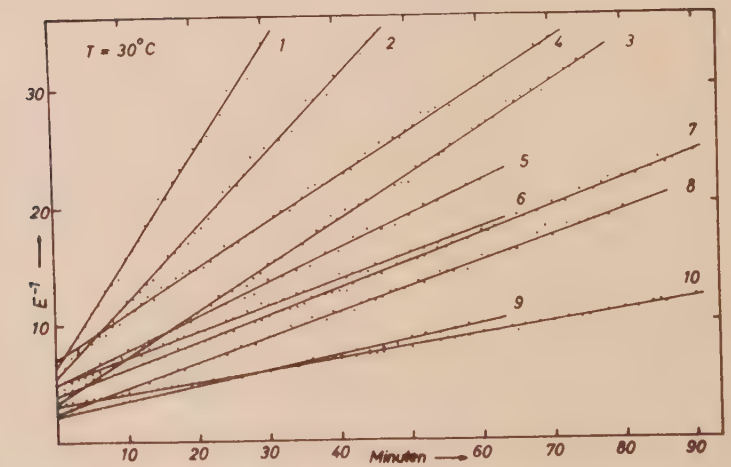


Abb.22 u.23
Abhängigkeit des Kehrwertes der Extinktion E von der Zeit t.

5. V e r s u c h s t e i l

zur Kinetik der Jod - Nitrit - Azid - Reaktion.

A. Verwendete Reagenzien und ihre Gehaltsbestimmung.

Alle Reagenzien wurden analytisch auf ihren Wirkungswert geprüft. Sie wurden für jeden Versuch in fester Form eingewogen.

Natriumnitrit: Das verwendete Natriumnitrit (Merck p.a.) wurde nach einer Vorschrift von J.M. Kolthoff[15]) permanganometrisch auf Reinheit geprüft.
o,1379; o,1311 g Subst.: 39,95; 37,95 ml n/10 Kaliumpermanganatlösung. 99,95; 99,88 %.

Natriumazid: Zur Gehaltsbestimmung wurde das Natriumazid (Merck p.a.) mit einer Silbernitratlösung unter Zusatz von Dichlorfluoreszein titriert.
o,3251; o,2601 g Subst.: 49,95; 39,94 ml n/10 Silbernitratlösung. 99,91; 99,85 %.

Ferner wurden folgende Reagenzien (Merck p.a.) verwendet: Natriumchlorid, Kaliumjodid, Natriumsulfat, Natriumnitrat, sek. Natriumphosphat (nach Sörensen), prim. Kaliumphosphat, Jod.

B. Kinetische Messung der Gasentwicklung.

a) Aufbau der Versuchsapparatur (vgl. Abb.24).

Die Versuchsanordnung war sehr einfach. Die Umsetzungen wurden in einem zweiteiligen Glasgefäß durchgeführt, wie es von F.Seel und R.Schwaebel[16]) beschrieben wurde. Das Reaktionsgefäß A war mit der Gasbürette B durch einen englumigen Vakuumschlauch verbunden. Als Sperrflüssigkeit diente mit Kochsalz gesättigtes Wasser, welches zur besseren Sichtbarmachung mit Bromphenolblau angefärbt war. Reaktionsgefäß A,

15) J.M.Kolthoff, Die Maßanalyse 2. Teil S. 292 (1928).
16) F.Seel u. R.Schwaebel, Z.anorg.allg.Chem. 274, 169 (1953).

Gasbürette B und Niveaurohr C waren mit einem Mantel umgeben, durch welchen aus einem Thermostaten Wasser von der gewünschten Temperatur geleitet werden konnte. In den Wasserkreislauf war ein Kontrollthermometer T eingeschaltet. Die Temperaturkonstanz betrug ± o,1°C.

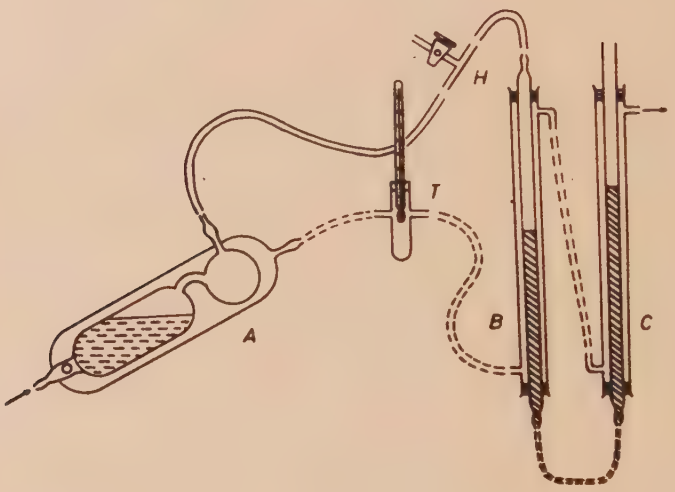


Abb.24
Versuchsanordnung zum Messen der Gasentwicklung.

b) Durchführung der Umsetzung.

Vor Beginn eines Versuches wurde das zweiteilige Glasgefäß A einerseits mit der Nitritlösung, andererseits mit der Jod-Azid-Lösung bzw. Jod-Azid-Phosphat-Lösung gefüllt. Das gesamte Lösungsvolumen betrug 90 ml. Es wurde eine Stunde temperiert. Nach erfolgter Temperatureinstellung wurde der Hahn H geöffnet und der Meniskus der Sperrflüssigkeit auf den O-Wert eingestellt. Durch Kippen des Gefäßes A wurde die Reaktion gestartet. Während des Ablaufes der Umsetzung wurde das Gefäß intensiv maschinell geschüttelt. Der Stand der Gasbürette wur-

de etwa alle 30 Minuten abgelesen und auf den Druck p=760 Torr. umgerechnet. Reaktionsgefäß A und Einfüllpipetten waren durch schwarze Tücher gegen Lichteinwirkung geschützt, da Licht die Jod-Nitrit-Reaktion katalytisch beschleunigt[17]). Nach Beendigung der Umsetzung wurde die Reaktionslösung entnommen und eine Jod-Bestimmung durchgeführt.

C. Analytische Bestimmung des Jods.

Der zeitliche Ablauf der Nitrit-Jod-Azid-Reaktion wurde titrimetrisch untersucht. Als Reaktionsgefäßewurden kleine Reagenzkölbchen benützt, welche mit einem Langschliffstopfen zuverlässig verschlossen werden konnten. Das Lösungsvolumen betrug 20 ml. Einfüllpipetten und Reagenzkölbchen waren gegen Lichteinwirkung sorgsam geschützt. Alle Kölbchen wurden gleichzeitig in einen Thermostaten von der gewünschten Temperatur getaucht. Zur Durchführung der Analyse wurden die Reagenzkölbchen nach entsprechender Zeit dem Thermostaten entnommen und kurze Zeit in einer Eis-Kochsalzmischung abgekühlt. Die Reaktionslösung wurde in einen Überschuß von Natriumarsenit-Lösung gegeben, welche mit Natriumhydrogenkarbonat versetzt worden war. Das unverbrauchte Natriumarsenit wurde mit einer Jodlösung zurücktitriert. (In Gegenwart von Nitrit-Ionen kann das Jod nicht zuverlässig mit Natriumthiosulfat titriert werden, da die salpetrige Säure eine teilweise Oxydation des Natriumthiosulfats zu Sulfat induziert[18]).)

D. Aufstellung des Eichdiagramms.

Die Gasbürette wurde mit bekannten Volumina von Distickoxyd N_2O und Stickstoff N_2 geeicht, welche durch die Umsetzung von Natriumnitrit mit einer angesäuerten Natriumazid-Lösung entwickelt worden waren:

$$NO_2^- + N_3^- + 2\ H^+ \longrightarrow OH_2 + N_2O + N_2.$$

---

17) R.C.Banerji u. N.R.Dhar, Z.anorg.allg.Chem. 134, 174 (1924).
18) A.Berthoud u. W.E.Berger, Helv.Chim.Acta 11, 364 (1928).

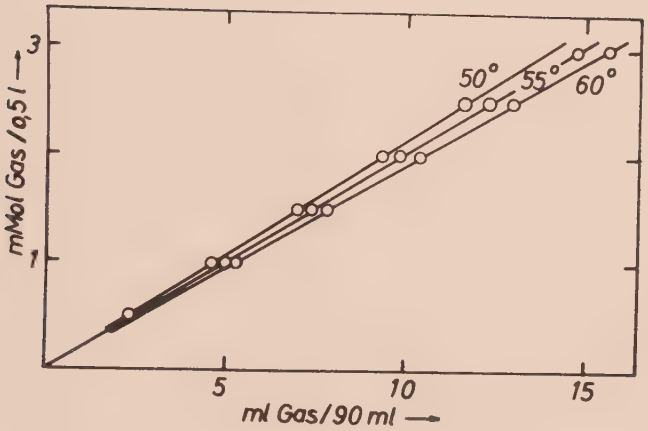
Dabei wurde darauf geachtet, daß die Ionenstärke der Eichlösung durch Zufügen der jeweils entsprechenden Menge von Natriumchlorid mit der Ionenstärke der später eingesetzten Versuchslösung übereinstimmte. (Die angegebenen Meßwerte sind Mittelwerte aus je drei Versuchen.)

Tab. 13 und 14. Ausgangskonzentrationen und Meßwerte zur Aufstellung des Eichdiagramms zur Jod-Nitrit-Azid-Reaktion.

(Lösungsvolumen 90 ml, Ionenstärke 2,0, p = 760 Torr., $c_{H_2SO_4}$ = 20,0 - 40,0 mMol/l, c_{NaN_3} = 10,0 - 20,0 mMol/l.)

	50°C	55°C	60°C
c_{NaNO_2} mMol/l	$N_2O + N_2$ ml	$N_2O + N_2$ ml	$N_2O + N_2$ ml
0,5	2,30	-	-
1,0	4,59	4,94	5,24
1,5	6,93	7,33	7,75
2,0	9,29	9,78	10,32
2,5	11,57	12,23	12,93
3,0	-	14,71	15,59

	40°C	50°C	60°C
c_{NaNO_2} mMol/l	$N_2O + N_2$ ml	$N_2O + N_2$ ml	$N_2O + N_2$ ml
1,0	4,14	4,59	5,00
2,0	8,25	9,05	9,96
3,0	12,36	13,53	14,87
4,0	16,40	18,11	19,88
5,0	20,76	22,60	25,15
6,0	24,89	27,25	30,10
7,0	28,88	31,30	35,08
8,0	33,30	36,05	40,02
9,0	37,31	40,59	45,34
10,0	41,81	44,90	50,28



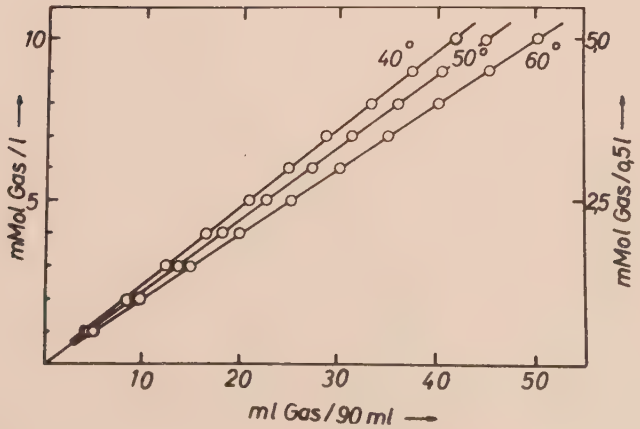


Abb.25 und 26
Eichdiagramm zur Jod-Nitrit-Azid-Reaktion.

E. Tabellarische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

a) Versuchstemperatur 500C.

Versuch Nr. 4:

t min	Δc_{J_2} mMol/l	mMol/Gas o,5 l
0	o,000	o,000
30	o,277	o,295
60	o,525	o,545
90	o,747	o,765
120	o,947	o,960
150	1,129	1,140
180	1,295	1,310
240	1,594	1,605
300	1,856	1,865
360	2,087	2,090
420	2,293	2,300
480	2,479	2,470

Versuch Nr. 4*:

Δc_{J_2} mMol/l	mMol/Gas o,5 l
o,000	o,000
o,276	o,280
o,522	o,525
o,743	o,745
o,943	o,945
1,125	1,125
1,292	1,285
1,594	1,585
1,859	1,850
2,094	2,075
2,302	2,285
2,488	2,460

Versuch Nr. 5:

t min	Δc_{J_2} mMol/l	mMol/Gas o,5 l
0	o,000	o,000
30	o,202	o,215
60	o,387	o,400
90	o,561	o,575
120	o,716	o,730
150	o,858	o,870
180	o,989	1,000
240	1,231	1,240
300	1,452	1,460
360	1,654	1,655
420	1,839	1,835
480	2,008	2,000

Versuch Nr. 6:

Δc_{J_2} mMol/l	mMol/Gas o,5 l
o,000	o,000
o,152	o,156
o,293	o,305
o,424	o,440
o,546	o,560
o,661	o,670
o,770	o,780
o,972	o,980
1,160	1,170
1,333	1,340
1,493	1,500
1,642	1,650

Versuch Nr. 7:

t min	Δc_{J_2} mMol/l	mMol/Gas o,5 l
0	o,000	o,000
30	o,115	o,120
60	o,221	o,225
90	o,321	o,325
120	o,416	o,420
150	o,506	o,505
180	o,592	o,590
240	o,659	o,755
300	o,911	o,910
360	1,051	1,045
420	1,182	1,175
480	1,305	1,300

Versuch Nr. 2:

Δc_{J_2} mMol/l	mMol/Gas o,5 l
o,000	o,000
o,087	o,105
o,168	o,185
o,245	o,260
o,319	o,355
o,390	o,405
o,458	o,475
o,587	o,600
o,710	o,725
o,827	o,840
o,939	o,955
1,046	1,060

Versuch Nr. 8:

t min	Δc_{J_2} mMol/l	mMol/Gas o,5 l
0	o,000	o,000
30	o,067	o,090
60	o,130	o,150
90	o,190	o,210
120	o,247	o,265
150	o,302	o,320
180	o,355	o,370
240	o,457	o,470
300	o,556	o,570
360	o,651	o,665
420	o,742	o,755
480	o,829	o,840

Versuch Nr. 9:

Δc_{J_2} mMol/l	mMol/Gas o,5 l
o,000	o,000
o,053	o,070
o,103	o,120
o,151	o,170
o,197	o,215
o,241	o,260
o,283	o,300
o,365	o,380
o,443	o,460
o,518	o,535
o,590	o,605
o,659	o,670

Versuch Nr. 22:

t min	Δc_{J_2} mMol/l	mMol/Gas o,5 l
0	o,000	o,000
30	o,277	o,290
60	o,524	o,540
90	o,745	o,760
120	o,945	o,955
150	1,127	1,135
180	1,293	1,300
240	1,592	1,595
300	1,854	1,855
360	2,085	2,080
420	2,292	2,285
480	2,479	2,465

Versuch Nr. 23:

Δc_{J_2} mMol/l	mMol/Gas o,5 l
o,000	o,000
o,276	o,290
o,523	o,535
o,744	o,755
o,944	o,960
1,125	1,135
1,291	1,300
1,591	1,600
1,853	1,860
2,083	2,085
2,290	2,290
2,477	2,465

Versuch Nr. 11:

t min	Δc_{J_2} mMol/l
0	o,000
30	o,033
60	o,065
90	o,096
120	o,126
150	o,154
180	o,183
240	o,237
300	o,289
360	o,239
420	o,387
480	o,433

Versuch Nr. 16:

t min	Δc_{J_2} mMol/l
0	o,000
240	o,063
360	o,093
480	o,122
780	o,191
1260	o,294
1380	o,319
1620	o,366
1920	o,422
2830	o,585

Vers.Nr.: 1 3 19 20

t min	Δc_{J_2} mMol/l	Δc_{J_2} mMol/l	Δc_{J_2} mMol/l	Δc_{J_2} mMol/l
0	0,000	0,000	0,000	0,000
15	0,019	0,114	-	0,015
30	0,037	0,221	0,010	0,030
45	0,053	0,321	-	0,045
60	0,065	0,419	0,018	0,058
90	0,094	0,603	-	0,086
120	0,121	0,749	0,037	0,114

Vers.Nr.: 21 21 24

t min	Δc_{J_2} mMol/l	Δc_{J_2} mMol/l	Δc_{J_2} mMol/l
0	0,000	0,000	0,000
15	0,117	0,116	0,046
30	0,227	0,225	0,088
45	0,333	0,328	0,129
60	0,442	0,430	0,170
90	0,618	0,606	0,247
120	0,789	0,778	0,321

Versuch Nr. 17:

t min	Δc_{J_2} mMol/l
0	o,000
240	o,038
360	o,055
480	o,071
1200	o,165
1380	o,188
1620	o,218
1800	o,240
2750	o,354

Versuch Nr. 18:

t min	Δc_{J_2} mMol/l
0	o,000
240	o,020
360	o,029
480	o,038
780	o,060
1260	o,094
1380	o,102
1620	o,119
1920	o,139
2820	o,197

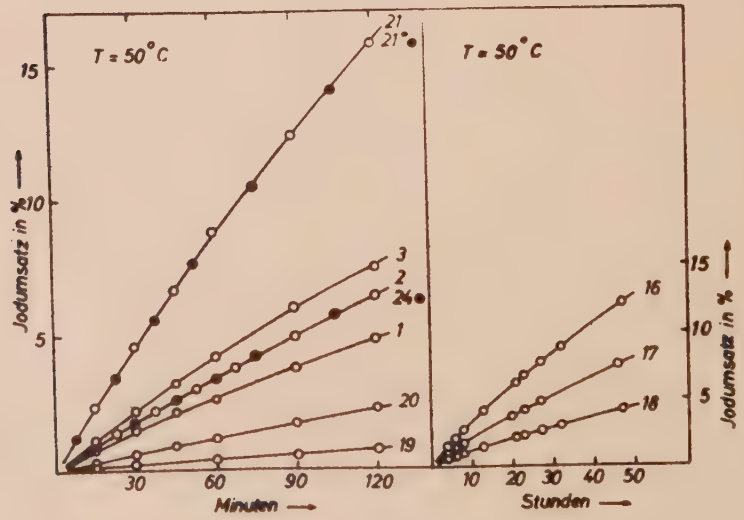


Abb. 27

Beeinflussung des Jodumsatzes bei der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion durch Änderung der Jodid-Konzentration bei 50°C (vgl. auch Abb.4).

Versuche zur Prüfung auf Nebenreaktionen.

Versuch Nr. 25:

Reaktionsbedingungen:

$c_{Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O}$	0,2	Mol/l
$c_{KH_2PO_4}$	0,02	
c_{KJ}	0,02	
c_{J_2}	0,005	
c_{NaCl}	1,36	
Ionenstärke	2,0	
pH	7,22	
Lösungsvolumen	20 ml	

Reaktionsablauf:

t min	c_{J_2} mMol/l
0	4,994
120	4,988
240	4,988
360	4,990
480	4,994

Versuch Nr. 26:

Reaktionsbedingungen:

$c_{Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O}$	0,2	Mol/l
$c_{KH_2PO_4}$	0,02	
c_{NaN_3}	0,01	
c_{KJ}	0,02	
c_{J_2}	0,005	
c_{NaCl}	1,35	
Ionenstärke	2,0	
pH	7,25	
Lösungsvolumen	20 ml	

Reaktionsablauf:

t min	c_{J_2} mMol/l
0	4,988
120	4,985
240	4,990
360	4,992
480	4,980

b) Versuchstemperatur 55°C.

Vers.Nr.: 2 5 7

t min	Δc_{J_2} mMol/l	Δc_{J_2} mMol/l	Δc_{J_2} mMol/l
0	o,000	o,000	o,000
30	o,170	o,361	o,212
60	o,320	o,682	o,400
90	o,460	o,970	o,570
120	o,593	1,225	o,725
150	o,716	1,451	o,981
180	o,840	1,650	1,012
240	1,065	1,989	1,320
300	1,266	2,278	1,520
360	1,453	2,530	1,725
420	1,618	2,756	1,912
480	1,780	2,960	2,090

Vers.Nr.: 6 9

t min	Δc_{J_2} mMol/l	mMol/Gas o,5 l	Δc_{J_2} mMol/l	mMol/Gas o,5 l
0	o,000	o,000	o,000	o,000
30	o,306	o,310	o,108	o,110
60	o,520	o,525	o,223	o,230
90	o,736	o,740	o,295	o,300
120	o,935	o,940	o,382	o,385
150	1,120	1,125	o,465	o,470
180	1,290	1,295	o,543	o,550
240	1,595	1,600	o,690	o,695
300	1,870	1,870	o,828	o,830
360	2,115	2,110	o,959	o,965
420	2,334	2,325	1,084	1,090
480	2,537	2,525	1,203	1,205

Vers.Nr.: 8 10 11

t min	Δc_{J_2} mMol/l	Δc_{J_2} mMol/l	Δc_{J_2} mMol/l
0	o,000	o,000	o,000
30	o,134	o,086	o,070
60	o,256	o,163	o,134
90	o,371	o,238	o,193
120	o,478	o,311	o,250
150	o,579	o,381	o,308
180	o,675	o,447	o,358
240	o,863	o,571	o,460
300	1,035	o,690	o,560
360	1,195	o,802	o,655
420	1,346	o,902	o,746
480	1,490	1,008	o,834

Vers.Nr.: 12 13 14

t min	Δc_{J_2} mMol/l	Δc_{J_2} mMol/l	Δc_{J_2} mMol/l
0	o,000	o,000	o,000
30	o,060	o,048	o,032
60	o,110	o,092	o,065
90	o,161	o,134	o,093
120	o,212	o,174	o,125
150	o,260	o,210	o,150
180	o,305	o,246	o,175
240	o,390	o,320	o,228
300	o,471	o,388	o,280
360	o,552	o,460	o,324
420	o,630	o,523	o,371
480	o,707	o,590	o,417

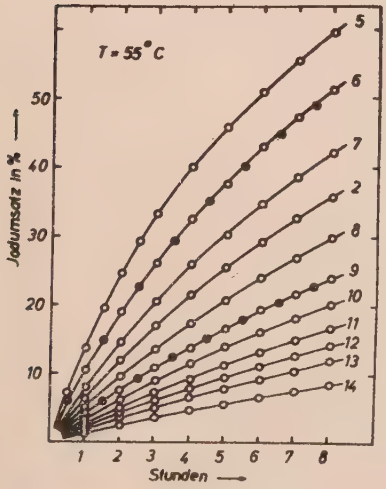
c) Versuchstemperatur 60°C.

Vers.Nr.:	2		11	
t min	Δc_{J_2} mMol/l	mMol/Gas o,5 l	Δc_{J_2} mMol/l	mMol/Gas o,5 l
0	o,000	o,000	o,000	o,000
30	o,276	o,280	o,125	o,130
60	o,517	o,520	o,237	o,240
90	o,735	o,735	o,339	o,345
120	o,935	o,940	o,437	o,440
150	1,122	1,125	o,531	o,535
180	1,295	1,300	o,621	o,625
240	1,616	1,620	o,793	o,795
300	1,897	1,900	o,955	o,960
360	2,147	2,150	1,105	1,110
420	2,372	2,375	1,243	1,245
480	2,575	2,580	1,376	1,380

Vers.Nr.:	9	12	13
t min	Δc_{J_2} mMol/l	Δc_{J_2} mMol/l	Δc_{J_2} mMol/l
0	o,000	o,000	o,000
30	o,188	o,101	o,085
60	o,341	o,192	o,161
90	o,488	o,273	o,232
120	o,626	o,351	o,300
150	o,758	o,438	o,366
180	o,885	o,499	o,430
240	1,119	o,640	o,554
300	1,332	o,775	o,675
360	1,521	o,904	o,788
420	1,698	1,028	o,897
480	1,863	1,145	o,993

Vers.Nr.: 14 15 16

t min	Δc_{J_2} mMol/l	Δc_{J_2} mMol/l	Δc_{J_2} mMol/l
0	o,000	o,000	o,000
30	o,060	o,043	o,032
60	o,117	o,084	o,063
90	o,170	o,115	o,093
120	o,221	o,160	o,121
150	o,270	o,194	o,148
180	o,317	o,228	o,174
240	o,406	o,296	o,225
300	o,493	o,359	o,275
360	o,578	o,420	o,322
420	o,657	o,480	o,370
480	o,731	o,537	o,415



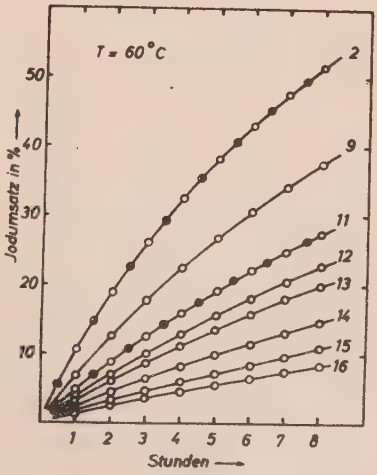


Abb.28 und 29

Beeinflussung des Jod-Umsatzes bei der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion durch Änderung der Jodid-Konzentration bei 55° und 60°C.

Tab. 15. Versuche in Phosphatpufferlösungen bei 40°C.

C_{NaNO_2} = o,20, C_{KJ} = o,02, (A+B): C_{J_2} = o,005, B: C_{J_2} = 0, μ = 2,0

(Konzentrationsangaben in Mol/l)

				I		II		III		IV		A			
$C_{KH_2PO_4}$		o,02		o,02		o,02		o,03		o,03					
$C_{Na_2HPO_4}$		o,20		o,20		o,20		o,15		o,15					
C_{NaN_3}		o,01		o,01		o,10		o,01		o,10					
t min				A+B	B	A+B	B	A+B	B	A+B	B	I	II	III	IV
0		o,000		o,00	o,00	o,00	o,00	o,00	o,00	o,00	o,00	o,00	o,00	o,00	o,00
15		–		o,20	o,14	o,22	o,15	o,46	o,40	o,53	o,48	o,06	o,07	o,06	o,05
30		o,060		o,32	o,24	o,39	o,29	o,77	o,70	o,92	o,83	o,08	o,10	o,07	o,09
60		o,111		o,59	o,44	o,65	o,48	1,46	1,32	1,69	1,56	o,15	o,17	o,14	o,13
90		o,160		o,86	o,62	o,96	o,71	2,09	1,84	2,44	2,22	o,24	o,25	o,25	o,22
120		o,211		1,11	o,80	1,23	o,92	2,73	2,44	3,10	2,81	o,31	o,31	o,29	o,29
150		o,265		1,35	o,97	1,52	1,12	3,28	2,93	3,74	3,35	o,38	o,40	o,35	o,39
180		o,310		1,59	1,15	1,76	1,32	3,87	3,45	4,38	3,96	o,44	o,44	o,42	o,42
210		–		1,74	1,26	1,98	1,49	4,38	3,89	4,96	4,50	o,48	o,49	o,47	o,46
240		o,405		1,98	1,44	2,25	1,70	4,84	4,34	5,50	4,97	o,54	o,55	o,50	o,53
270		–		2,19	1,59	2,48	1,84	5,38	4,76	6,08	5,46	o,60	o,64	o,62	o,62
300		o,470		2,40	1,75	2,68	2,00	5,83	5,14	6,60	5,92	o,65	o,68	o,69	o,68
330		–		2,56	1,85	2,92	2,17	6,26	5,52	7,04	6,33	o,71	o,75	o,74	o,71
360		o,541		2,76	1,98	3,12	2,31	6,68	5,86	7,52	6,74	o,78	o,81	o,82	o,78
390		–		2,93	2,10	3,32	2,46	7,09	6,22	8,00	7,16	o,83	o,86	o,87	o,84
420		o,605		3,11	2,22	3,50	2,59	7,46	6,54	8,40	7,53	o,89	o,91	o,92	o,87
450		–		3,24	2,31	3,66	2,72	7,85	6,89	8,81	7,91	o,93	o,94	o,94	o,90
480		o,660		3,38	2,48	3,86	2,86	8,18	7,20	9,21	8,24	o,96	1,00	o,98	o,97

ΔC_{J_2} mMol/l

mMol Gas/l

Tab. 16. Versuche in Phosphatpufferlösungen bei 50°C.

c_{NaNO_2} = 0,20, c_{KJ} = 0,02, (A+B): c_{J_2} = 0,005, B: c_{J_2} = 0, μ = 2,0

(Konzentrationsangaben in Mol/l)

					I		II		III		IV		A			
$c_{KH_2PO_4}$		0,02	0,02		0,02		0,02		0,03		0,03					
$c_{Na_2HPO_4}$		0,20	0,20		0,20		0,20		0,15		0,15					
c_{NaN_3}		0,01	0,10		0,01		0,10		0,01		0,10					
t min					A+B	B	A+B	B	A+B	B	A+B	B	I	II	III	IV
0		0,000	0,000		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15		0,123	–		0,38	0,18	0,43	0,23	0,84	0,62	0,93	0,70	0,20	0,20	0,22	0,23
30		0,259	0,278		0,68	0,34	0,79	0,42	1,53	1,14	1,76	1,36	0,34	0,37	0,39	0,40
60		0,490	0,510		1,26	0,66	1,43	0,78	2,83	2,19	3,20	2,53	0,60	0,65	0,64	0,67
90		0,697	0,715		1,88	0,96	2,07	1,15	4,01	3,08	4,53	3,58	0,92	0,92	0,93	0,95
120		0,883	0,909		2,37	1,22	2,68	1,50	5,19	3,97	5,77	4,54	1,15	1,18	1,22	1,23
150		1,051	1,078		2,88	1,50	3,25	1,82	6,17	4,72	6,98	5,52	1,38	1,43	1,45	1,46
180		1,204	1,229		3,39	1,75	3,77	2,10	7,14	5,44	8,08	6,38	1,64	1,67	1,70	1,70
210		–	–		3,80	1,95	4,30	2,45	8,00	6,10	9,11	7,16	1,85	1,85	1,90	1,95
240		1,472	1,500		4,20	2,15	4,80	2,72	8,84	6,74	9,98	7,86	2,05	2,08	2,10	2,12
270		–	–		4,64	2,39	5,28	3,01	9,67	7,37	10,85	8,51	2,25	2,27	2,30	2,34
300		1,707	1,735		5,02	2,60	5,70	3,28	10,48	7,95	11,67	9,12	2,42	2,42	2,53	2,53
330		–	–		5,41	2,79	6,17	3,52	11,20	3,50	12,45	9,73	2,62	2,65	2,70	2,72
360		1,914	1,940		5,77	3,00	6,58	3,76	11,84	8,94	13,22	10,30	2,77	2,82	2,90	2,92
390		–	–		6,14	3,19	7,00	4,00	12,45	9,41	13,91	10,81	2,95	3,00	3,04	3,10
420		2,098	2,140		6,48	3,37	7,36	4,18	13,05	9,84	14,50	11,26	3,11	3,18	3,21	3,24
450		–	–		6,79	3,54	7,70	4,40	13,63	10,28	15,10	11,72	3,25	3,30	3,35	3,38
480		2,263	2,306		7,12	3,71	8,05	4,63	14,14	10,66	15,66	12,14	3,42	3,42	3,48	3,52

Δc_{J_2} mMol/l

mMol Gas/l

Tab. 17. Versuche in Phosphatpufferlösungen bei 60°C.

C_{NaNO_2} = 0,20, (A+B): C_{J_2} = 0,005, B: C_{J_2} = 0, μ = 2,0.

(Konzentrationsangaben in Mol/l)

					I		II		III		IV		A			
$C_{KH_2PO_4}$		0,02	0,02	0,02	0,02		0,02		0,03		0,03					
$C_{Na_2HPO_4}$		0,20	0,20	0,20	0,20		0,20		0,15		0,15					
C_{NaN_3}		0,01	0,01	0,01	0,01		0,10		0,01		0,10					
C_{KJ}		0,02	0,04	0,08	0,02		0,02		0,02		0,02					
t min					A+B	B	A+B	B	A+B	B	A+B	B	I	II	III	IV
0		0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15		0,699	–	–	0,99	0,37	1,09	0,46	1,76	1,14	1,92	1,28	0,62	0,63	0,62	0,64
30		1,168	0,295	0,080	1,82	0,70	1,90	0,79	3,20	2,08	3,50	2,32	1,12	1,11	1,12	1,18
60		1,765	0,545	0,140	3,05	1,23	3,26	1,42	5,50	3,66	6,20	4,29	1,82	1,84	1,84	1,91
90		2,211	0,759	0,180	4,14	1,76	4,36	1,96	7,52	5,10	8,40	5,95	2,38	2,40	2,42	2,45
120		2,530	0,960	0,240	5,17	2,23	5,53	2,51	9,35	6,36	10,33	7,22	2,94	3,02	2,99	3,11
150		2,805	–	0,279	6,08	2,65	6,44	3,00	10,86	7,48	11,96	8,41	3,43	3,44	3,38	3,55
180		3,043	1,306	0,340	6,93	3,08	7,32	3,46	12,22	8,41	13,32	9,48	3,85	3,86	3,81	3,84
210		3,243	–	0,380	7,66	3,40	8,09	3,84	13,43	9,23	14,68	10,40	4,26	4,25	4,20	4,28
240		3,393	1,620	0,420	8,34	3,74	8,86	4,29	14,48	9,94	15,84	11,22	4,60	4,57	4,54	4,62
270		3,555	–	0,460	8,95	4,02	9,52	4,64	15,47	10,59	16,92	12,01	4,93	4,88	4,88	4,91
300		3,670	1,895	0,500	9,52	4,36	10,12	4,98	16,37	11,20	17,81	12,72	5,16	5,14	5,17	5,09
330		–	–	0,538	10,05	4,59	10,71	5,30	17,20	11,78	18,70	13,34	5,44	5,41	5,42	5,36
360		3,893	2,135	0,578	10,52	4,89	11,20	5,60	17,91	12,25	19,48	13,92	5,63	5,60	5,66	5,56
390		–	–	0,612	10,93	5,10	11,65	5,87	18,54	12,72	–	–	5,83	5,78	5,82	–
420		4,041	4,086	0,641	11,36	5,37	12,01	6,10	19,10	13,12	–	–	5,99	5,91	5,98	–
450		–	–	0,685	11,64	5,56	12,36	6,28	19,60	13,45	–	–	6,08	6,08	6,15	–
480		4,180	4,225	0,720	11,98	5,78	12,64	6,44	–	–	–	–	6,21	6,20	–	–

ΔC_{J_2} mMol/l

mMol Gas/l

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Inhaltsübersicht 4
1. Zusammenhang der Untersuchung 5
2. Kinetik der Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure 9
3. Kinetik der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion 14
4. Versuchsteil zur Kinetik der Umsetzung von Stickstoffdioxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure 25
A. Darstellung der Ausgangsmaterialien 25
a) Darstellung von reinem Distickstofftetroxyd . 25
b) Darstellung von reiner Stickstoffwasserstoffsäure 27
B. Kinetische Messung der Umsetzung 29
a) Beschreibung des Reaktionsgefäßes und des Spektralphotometers 29
b) Eichen des Reaktionsgefäßes mit bekannten Einwaagen von Stickstoffdioxyd 30
c) Berechnung der Stickstoffdioxyd- und Stickstoffwasserstoffsäure-Konzentration im Reaktionsgefäß 33
d) Beschreibung der kinetischen Messung 34
C. Tabellarische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse 36
5. Versuchsteil zur Kinetik der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion 43
A. Verwendete Reagenzien und ihre Gehaltsbestimmung 43
B. Kinetische Messung der Gasentwicklung 43
a) Aufbau der Versuchsapparatur 43
b) Durchführung der Umsetzung 44
C. Analytische Bestimmung des Jods 45
D. Aufstellung des Eichdiagramms 45
E. Tabellarische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse 48

Lebenslauf.

Ich wurde am 27. 10. 1925 in Königsberg/Ostpreußen als Sohn des damaligen Leutnant Erhard Lange und seiner Ehefrau Beata geboren. In Altengrabow bei Magdeburg besuchte ich ab 1932 die Volksschule und ging nach der Wiederversetzung meines Vaters im Jahre 1933 nach Königsberg von Ostern 1936 an auf das dortige Humanistische Gymnasium. Ab Mitte 1936 bis 1937 besuchte ich das König-Wilhelm-Gymnasium in Breslau und anschließend - bedingt durch die Versetzung meines Vaters - das Heese-Gymnasium in Berlin-Steglitz.

Anfang 1943 wurde die Wohnung meiner Eltern in Berlin durch Fliegerangriffe zerstört. Im März 1943 erhielt ich meine Einberufung zum Arbeitsdienst und kurz darauf zur Wehrmacht. Nach Fronteinsätzen in Rußland und Polen wurde ich Anfang 1945 verwundet. Als Leutnant kam ich in tschechische und amerikanische Gefangenschaft und wurde im August 1945 nach Schweinfurt entlassen. Ich arbeitete als Hilfsarbeiter im Baugewerbe. Am 1.4.1947 legte ich nach Besuch eines Sonderlehrganges für Kriegsteilnehmer an dem Humanistischen Gymnasium in Münnerstadt/Unterfranken die Reifeprüfung ab.

Zum Wintersemester 1947/48 schrieb ich mich an der Universität Würzburg als ordentlicher Studierender der Naturwissenschaften ein. Am 18.1.1952 legte ich die Diplom-Vorprüfung und am 1.12.1955 die Diplom-Hauptprüfung für Chemie ab. Meine Diplom-Arbeit mit dem Thema „Kinetik und Chemismus der Jod-Nitrit-Azid-Reaktion" führte ich in der Anorganischen Abteilung der Universität Würzburg unter Leitung von Herrn Professor Dr. F. Seel aus.

Studium und Lebensunterhalt verdiente ich mir durch Arbeit während der Semesterferien. Mein Vater wurde nach Kriegsende als Oberst der ehemaligen Wehrmacht verhaftet und ist seitdem vermißt. Meine Mutter lebt seit Ende 1950 bei mir in Schweinfurt.